This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

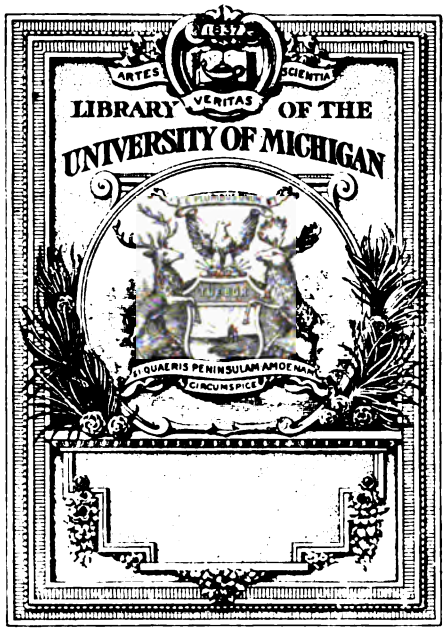
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

B 467436

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

PHYSICS LAB.
QC
1
.C75
1900

Digitized by Google

Digitized by Google

CONGRÈS INTERNATIONAL

DE

PHYSIQUE.

Digitized by Google

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

Digitized by Google

RAPPORTS

PRÉSENTÉS AU

CONGRÈS INTERNATIONAL

123728

DE

PHYSIQUE

RÉUNI A PARIS EN 1900

SOUS LES AUSPICES DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE,

RASSEMBLÉS ET PUBLIÉS PAR

CH.-ÉD. GUILLAUME ET L. POINCARÉ,
Secrétaires généraux du Congrès.

TOME I.

QUESTIONS GÉNÉRALES. — MÉTROLOGIE.
PHYSIQUE MÉCANIQUE. — PHYSIQUE MOLÉCULAIRE.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

Digitized by Google

Digitized by Google

AVERTISSEMENT.

Lorsque la Société française de Physique eut résolu de provoquer, à l'occasion de l'Exposition universelle de 1900, la réunion d'un Congrès international de Physique, plusieurs membres de la Commission d'organisation et particulièrement son illustre Président, M. A. Cornu, conçurent le dessein de profiter de cette circonstance pour édifier une œuvre qui survivrait au Congrès; il parut à nos Collègues de la Commission que l'on pouvait tenter, à l'occasion de cette première réunion des physiciens de tous les pays, de dresser une sorte de bilan des connaissances définitivement acquises dans le domaine que cultivent ces savants, et l'on tomba facilement d'accord qu'il y aurait un intérêt majeur à tracer à grands traits le tableau des idées et des hypothèses par lesquelles on cherche aujourd'hui à expliquer la constitution de la nature et les lois qui la régissent.

Alors même que, suivant le cours ordinaire des choses, les années futures viendraient à bouleverser complètement nos manières de voir actuelles, il semble utile de marquer l'étape atteinte aujourd'hui par l'esprit humain dans son éternel voyage à la recherche de la vérité; aussi bien une partie de l'œuvre, au moins, ne sera pas soumise à la fluctuation des idées, car si les hypothèses passent, les faits demeurent; et pour arbitraire que soit, aux yeux d'un physicien, la division conventionnelle du temps, la fin d'un siècle apparaît

Digitized by Google

cependant comme le moment le plus naturellement propice pour procéder à un inventaire.

La Commission estima qu'il ne fallait s'adresser, pour esquisser le tableau qu'elle projetait, ni à un seul homme quelque grand qu'il fût, ni même à un nombre restreint de physiciens érudits; elle pensa qu'il convenait de remonter jusqu'aux sources, et elle décida que l'on prierait un grand nombre de savants, pris dans tous les pays, et choisis aussi parmi ceux qui cultivent les divers domaines scientifiques où progressent toutes les variétés de la Science de la nature, de parler eux-mêmes de ce qu'ils avaient fait ou de ce qu'ils avaient vu faire autour d'eux. Certes le temps paraissait un peu étroitement mesuré qui restait pour mener à bien avant l'ouverture du Congrès une telle œuvre, mais la Commission jugea que, dût-on restreindre un peu, en cours d'exécution, le plan primitif, il fallait néanmoins essayer d'en exécuter les parties essentielles, et elle nous fit le redoutable honneur de nous charger de recueillir, de classer et de publier les rapports relatifs aux sujets les plus intéressants qui préoccupent à l'heure actuelle le physicien : ce sont ces rapports que nous présentons aujourd'hui réunis en trois volumes.

Nous ne saurions avoir la prétention de faire l'éloge de ces mémoires que le nom de leurs auteurs recommande au surplus très suffisamment. Il ne nous appartient pas non plus de chercher soit à en donner une analyse, soit à indiquer quelle impression se dégage de cet ensemble, soit enfin à tirer les conclusions auxquelles la lecture de ces rapports semble conduire; il est bien probable, d'ailleurs, qu'à cet égard le résultat n'apparaîtrait pas semblable à tous les esprits. Sans doute chacun voudra voir dans ces livres la justification des idées que l'on se plaît à se faire *a priori* sur la constitution de la nature, et, tandis que les uns penseront que la conquête prochaine d'un principe unique, régissant tous les phénomènes physiques, apparaît de mieux en mieux

Digitized by Google

assurée, les autres estimeront, au contraire, que la diversité des lois du monde semble de plus en plus grande et d'une complexité plus effrayante. Mais nous devons, en revanche, aux lecteurs quelques explications sur la manière dont a été conduit le travail pour l'édification de cette œuvre, sur la façon dont les matériaux ont été recueillis, et sur les moyens qui ont été employés pour les assembler.

A une époque où tant de chercheurs fouillent les moindres parcelles d'un champ presque illimité, il nous sembla tout à fait impossible de demander à chacun le détail de ses investigations, et cependant il ne fallait pas se contenter de ces aperçus généraux qui sont utiles peut-être pour les amateurs, mais dont le manque de précision ne saurait convenir aux physiciens, pour qui nous désirions avant tout construire l'édifice.

Le titre des volumes caractérise d'ailleurs, à lui seul, l'esprit dans lequel nous avons pensé, dès le début, que ces travaux devaient être conçus. En demandant à d'illustres savants d'écrire des *Rapports,* nous leur avons imposé souvent un léger sacrifice. A plusieurs de ceux dont les travaux constituent à eux seuls une page importante de l'histoire de la Physique, nous avons demandé d'écrire cette page, en s'attachant aussi à celle qui la précède, et en faisant prévoir celle qui la suivra demain; nous leur avons demandé de prendre la question dans son ensemble et d'oublier pour un instant des détails qui furent d'une grande importance au moment de la première élaboration du travail et auxquels le chercheur prend un si vif plaisir. Pour la plupart, ces détails sont consignés dans les mémoires originaux, où le lecteur les retrouvera aisément.

On n'a pas d'ailleurs cherché à accomplir l'impossible tâche de parcourir le domaine entier de la Physique; rien ne serait plus facile que de signaler dans ces trois volumes de profondes lacunes, mais les sujets qui y sont traités sont généralement envisagés sous toutes leurs faces; quant aux

Digitized by Google

contrées délaissées, elles n'ont point été omises par oubli, mais le plus souvent parce que l'on n'a pas eu le concours du guide expérimenté et de bonne volonté que l'on avait espéré trouver pour y conduire le lecteur.

Parmi les sujets abordés dans cette œuvre durable du Congrès, les uns ont pris leur assise et les rapports où ils sont traités marqueront pendant longtemps encore un état toujours actuel. D'autres, au contraire, sont en pleine évolution; leur variation est d'une extrême rapidité et ils vieilliront plus vite. Mais, au moins, auront-ils le double avantage de guider les chercheurs vers le progrès et de fournir, pour l'avenir, un document de premier ordre sur les idées qui dominaient la Physique au seuil du xxe siècle.

Une fois les matériaux préparés il fallut les assembler, et c'est alors qu'apparut une difficulté considérable. Les anciens cadres où l'on se plaisait autrefois à enfermer les divers chapitres de la Physique éclatent de toutes parts, mille et mille sentiers sillonnent maintenant ces régions qui n'étaient parcourues autrefois que par de grandes routes isolées et droites. Qui oserait dire aujourd'hui : « Ici s'arrête l'Électricité, là commence l'Optique »; ou bien encore : « Nous quittons maintenant le domaine de la lumière et nous entrons désormais dans celui de la chaleur »? Et en lisant les rapports que nous avions recueillis, nous découvrions parfois entre ceux qui nous avaient paru, de prime abord, devoir différer complètement les uns des autres, de telles affinités qu'il nous semblait dès lors impossible de les séparer, et nous étions pris de la crainte qu'en introduisant entre tous ces mémoires des cloisons artificielles, nous ne fissions, par là même, disparaître les relations qui nous avaient frappés et qu'il nous semblait très désirable de bien mettre en évidence. C'est ainsi que nous avons été conduits à n'établir en aucun endroit une ligne nette de démarcation; sauf les séparations en volumes, nécessitées par les conditions matérielles de la publication, les quatre-vingts rapports se suivent sans séparation

Digitized by Google

et sans barrière. Nous n'avons point cependant poussé jusqu'au paradoxe cette idée que, dans la Physique, un phénomène se rattache à tous les autres, et nous n'avons pas laissé au hasard le soin de ranger nos richesses; les sous-titres des volumes indiquent suffisamment que leur contenu a subi une ébauche de classification.

Le Tome I débute par une étude de M. H. Poincaré sur les relations de la Physique mathématique et de la Physique expérimentale. C'est là, semble-t-il, la question primordiale qui domine toutes les autres. N'est-ce pas d'ailleurs à l'intelligence plus complète de ces relations que sont dus la plupart des progrès accomplis en ces dernières années? Si même l'expérimentation est, en principe, l'unique source de la connaissance, la généralisation atteignant son expression la plus haute dans la forme mathématique, permet seule d'en tirer parti.

La Métrologie est devenue un chapitre spécial de la Physique, et c'est bien ce chapitre qui apparaît le premier dans l'ordre naturel; avant que l'on se préoccupe de rechercher les rapports qui existent entre les diverses grandeurs, ne convient-il pas en effet d'établir tout d'abord quelles règles il faudra suivre pour les mesurer, c'est-à-dire pour les connaître véritablement? On trouvera donc en premier lieu un exposé du développement historique de la Métrologie suivi d'une récapitulation critique qui s'imposait de toutes les définitions et décisions adoptées par les divers Comités et Congrès qui ont déjà discuté de tels sujets et abouti à des conclusions fermes. Puis, et en quelque sorte comme exemple des conditions du progrès en Métrologie et des bénéfices auxquels conduisent des méthodes de mesure appliquées avec rigueur, on pourra lire des rapports sur les laboratoires nationaux et sur les déterminations métrologiques par les franges d'interférence. Ce ne sont pas d'ailleurs les seules mesures des longueurs ou des masses qui ont tiré un profit considérable d'une bonne application des lois de l'expérience : la

Digitized by Google

lecture des rapports qui suivent et qui sont consacrés soit à la mesure des températures, soit à la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur, soit encore à la fixation de l'unité de chaleur, le prouve surabondamment.

Après les questions de mesures et d'unités nous avons placé toutes celles qui se rattachent à la Physique mécanique et à la Physique moléculaire. C'est là un vaste domaine, un peu morcelé encore, mais où de riches conquêtes ont été faites en ces dernières années; bien des questions même qui paraissaient épuisées ont été complètement renouvelées : qu'il s'agisse de la propagation d'un mouvement vibratoire dans un milieu élastique, des propriétés élastiques des corps cristallisés ou amorphes, des déformations permanentes ou temporaires des solides, des propriétés des alliages qui sont, pour le physicien, un terrain presque neuf, où il a été précédé par le chimiste et l'ingénieur, ou bien encore que l'on considère ces phénomènes tels que la diffusion des solides, la rigidité des liquides, qui nous font comprendre combien arbitraires sont nos classifications entre les différents états de la matière, que d'idées originales ont pris naissance dont on trouvera ici des résumés très complets! Et à côté de ces mémoires sont venus naturellement se placer des études sur la capillarité, sur la diffusion des gaz, sur la théorie cinétique, sur l'hydrodynamique, sur la cristallisation, sur les phénomènes osmotiques.

Un groupe fort important termine le Volume : c'est celui qui est relatif aux propriétés fondamentales des fluides sous pression. On trouvera là des mémoires complets sur la statique des fluides non mêlés, sur la statique des mélanges, des études particulières sur l'état critique et les propriétés thermiques des gaz.

Dans le Tome II, après un mémoire magistral de Lord Kelvin et le résumé de l'admirable conférence que l'illustre physicien a bien voulu faire devant le Congrès, nous avons introduit tout ce qui concerne l'Optique pure et la plupart

Digitized by Google

des questions relatives à l'Électricité et au Magnétisme. Quelles sont les conditions de la production, de l'émission de la lumière; comment l'énergie existant dans une radiation se relie à la température de la source et à la fréquence de la vibration; quelles actions mécaniques la radiation peut produire; quelles sont les relations entre le spectre et l'état de la source; quelle est l'étendue actuellement explorée dans le spectre; comment les divers milieux retardent la propagation de la lumière; comment la constitution de la molécule se trahit dans la radiation qui en émane : voilà autant de questions qui se suivent assez naturellement et qui sont amplement examinées.

Une transition tout indiquée entre l'Optique et l'Électricité se trouve dans l'étude de la vitesse de la propagation de la lumière, où le génie de Maxwell a découvert le lien entre des phénomènes qui paraissaient tout d'abord si étrangers les uns aux autres. Avec la haute autorité qui lui appartient, M. Cornu examine quelle est actuellement la valeur que l'on doit adopter et avec quelle précision elle est aujourd'hui connue; il est alors facile de comparer cette valeur aux nombres obtenus dans la détermination de la vitesse de propagation des oscillations électriques, et dans celle du rapport des unités électromagnétique et électrostatique de quantité d'électricité, ces deux questions étant traitées en détail. D'autres mémoires viennent d'ailleurs compléter l'exposé de nos connaissances actuelles sur la propagation de l'électricité, sur les oscillations électriques et sur leurs applications. Nous avons placé ensuite un rapport sur les diélectriques gazeux, un ensemble très important sur les théories modernes de l'électrolyse et de la pile, des études sur les étalons de force électromotrice, sur la détermination de l'équivalent électrochimique de l'argent, enfin une série très complète de mémoires sur les propriétés magnétiques des corps, l'hystérésis et divers effets du ma-

Digitized by Google

gnétisme; ce groupe de travaux, par les phénomènes qui y sont étudiés, se rattache à la constitution des corps et ramène tout naturellement à divers rapports insérés dans le premier Volume, et dont l'examen de cette constitution fait le principal objet.

Moins homogène probablement semblera le Tome III; il débute par une série d'articles sur ces problèmes si nouveaux et si passionnants que soulèvent les découvertes récentes relatives aux décharges électriques dans les gaz et l'action des champs électriques et magnétiques sur les supports des charges en mouvement. Nous avons classé dans cette première partie un certain nombre de rapports sur ces sujets, tous d'actualité : science magnéto-optique, théorie cinétique des métaux, rayons uraniques, corps radioactifs, rayons cathodiques, ionisation des gaz, action de la lumière sur les décharges électriques, et ce ne sont sans doute pas ceux qui attireront le moins l'attention des physiciens.

Ces rapports sont suivis de ceux que l'on peut considérer comme relatifs aux applications de la Physique. S'il n'appartient peut-être plus au physicien pur d'aborder, par exemple, l'étude spéciale des admirables progrès accomplis depuis peu dans la production, les transformations et l'utilisation de l'énergie électrique, il a paru toutefois que l'on ne pouvait, dans un tableau d'ensemble, laisser de côté les questions de principe qui sont à la base de l'électrotechnique, ou de la théorie des moteurs thermiques. On a donc demandé à des auteurs particulièrement compétents des rapports sur ces questions, et l'on y a joint des mémoires sur les questions si délicates que soulève la théorie de l'arc électrique, ou sur ce problème, qui eût semblé inabordable il y a peu d'années, de l'inscription des courants rapidement variables.

Pour une raison analogue on a recueilli un assez grand nombre de mémoires sur la Physique du globe, ou plutôt sur la Physique cosmique; cette partie tend de plus en plus,

Digitized by Google

il est vrai, à devenir une science autonome, mais il a semblé utile de ne pas briser les liens qui la rattachent à la Physique pure; ne doit-on pas maintenir des relations entre la métropole et les colonies, alors même que ces colonies ont grandi et vivent d'une vie propre? On trouvera donc, dans ce troisième Volume, des rapports sur la détermination de la constante la plus importante de l'Univers, celle de la gravitation, sur la distribution de l'intensité de la pesanteur, sur la détermination des surfaces de niveau newtoniennes et magnétiques, sur les théories actuelles de l'électricité atmosphérique, et aussi un groupe pittoresque où on lira des mémoires relatifs aux oscillations des lacs, aux glaciers, aux aurores polaires, et enfin des articles sur la constante solaire et sur la lumière des étoiles.

C'est dans le même esprit de généralité que l'on s'est efforcé de rassembler les rapports qui terminent le Tome III et qui concernent la Physique biologique. Sans vouloir, en effet, se montrer trop envahissante, la Physique, semble-t-il, a le droit de réclamer sa juste part dans les sciences qui appliquent ses résultats et lui empruntent ses méthodes. Certes la science de la vie est trop complexe et nos connaissances dans le domaine plus simple du monde inanimé sont encore trop restreintes pour qu'une fusion complète soit actuellement possible ou même désirable entre la Physique pure et la Physique biologique; mais on peut penser que certaines questions trouvent dès à présent une place naturelle dans un recueil qui s'étend à tout le domaine de la Physique; les rapports qu'on lira sur les transformations de l'énergie dans l'organisme, sur la spectroscopie appliquée à la Biologie, sur la théorie de la vision, sur l'accommodation ou sur des analogies frappantes entre certains phénomènes électriques et des phénomènes vitaux, démontrent l'exactitude de cette manière de voir.

La plupart des rapports présentés au Congrès ont donné lieu à des discussions dont on trouvera le compte rendu dans

Digitized by Google

un quatrième Volume où figureront également quelques notes présentées trop tard pour qu'on ait pu les insérer dans le livre des rapports.

Après avoir ainsi adopté une classification qui n'a, nous le répétons, d'autre prétention que de permettre au lecteur de retrouver facilement un rapport déterminé et qui, sans aucune visée philosophique, cherche seulement à être pratique, nous dûmes examiner quelques détails relatifs à la publication. Il nous sembla tout d'abord que, suivant l'ordinaire coutume des Congrès, où l'objectif principal est de donner à une science l'uniformité dans la terminologie et les définitions, nous devions tendre à ce que, dans tous les rapports, les termes dont on userait pour désigner une même grandeur fussent les mêmes, et les mêmes aussi fussent les notations employées. Nous avons introduit de ce côté une certaine unification; cependant, en quelques cas, nous ne nous sommes pas cru autorisés à changer des expressions que l'on retrouverait dans des publications auxquelles renvoyait l'auteur de tel ou tel rapport, et c'est à dessein que, après avoir unifié partout où nous pouvions le faire sans inconvénient, nous nous sommes, en quelques cas, délibérément résignés à la diversité; nous n'avons pas voulu non plus enlever la saveur originale de certains mémoires, et l'on trouvera, en somme, dans l'édifice, quelques pierres qui ne sont pas taillées sur le modèle commun.

Il est cependant une très importante unification que nous avons poursuivie jusqu'au bout, c'est celle de la langue. Nous avons pensé que l'homogénéité du livre exigeait impérieusement qu'il fût écrit dans une langue unique, et tous les auteurs étrangers ont bien voulu adopter, pour leurs rapports présentés à ce premier Congrès international, la langue française; beaucoup d'entre eux ont même voulu écrire ainsi eux-mêmes leurs mémoires, et ils l'ont fait dans une langue si pure qu'aucune retouche n'a été nécessaire; pour les

Digitized by Google

travaux écrits en langue étrangère, nous avons trouvé dans des physiciens distingués et érudits de fidèles traducteurs qui nous ont singulièrement facilité l'accomplissement de notre tâche.

Il ne nous appartient de remercier, ni la Société de Physique dont le patronage moral et l'appui financier ont permis la réalisation de cette œuvre, ni les généreux donateurs qui ont comblé un déficit certain devant lequel la Société de Physique, toujours téméraire lorsqu'il s'agit des progrès de la Science, n'avait pas reculé, ni non plus les auteurs des Rapports, à qui d'ailleurs l'unanime reconnaissance des physiciens est pour toujours acquise. Mais nous devons exprimer ici toute notre gratitude envers ceux qui ont facilité notre travail personnel; c'est, tout d'abord, pour nous un devoir bien agréable à remplir que de dire tout ce que nous devons à notre cher Président M. Cornu, qui a été notre guide si sûr et si vigilant, et dont les conseils quotidiens ont tant aidé notre tâche. Nous devons aussi des remercîments à M. Gariel, délégué principal pour les Congrès de 1900, qui a mis au service de l'œuvre entreprise sa haute expérience des choses des Congrès et nous a fait accorder les plus grandes facilités pour la correspondance et l'envoi des Volumes; à M. Gauthier-Villars enfin, dont l'inépuisable obligeance nous a mis à même de disposer d'un matériel de premier ordre, et dont l'habituel dévouement à la Science a permis que les membres du Congrès pussent recevoir rapidement ces beaux Volumes dans des conditions pécuniaires vraiment inespérées.

CH.-ÉD. GUILLAUME. LUCIEN POINCARÉ.

Octobre 1900.

Digitized by Google

Digitized by Google

RAPPORTS

PRÉSENTÉS AU

CONGRÈS INTERNATIONAL DE PHYSIQUE

DE 1900.

RELATIONS

ENTRE LA

PHYSIQUE EXPÉRIMENTALE

ET LA

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE,

PAR H. POINCARÉ,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Rôle de l'expérience et de la généralisation.

L'expérience est la source unique de la vérité : elle seule peut nous apprendre quelque chose de nouveau; elle seule peut nous donner la certitude. Voilà deux points que nul ne peut contester.

Mais alors si l'expérience est tout, quelle place restera-t-il pour la Physique mathématique? Qu'est-ce que la Physique expérimentale a à faire d'un tel auxiliaire qui semble inutile et peut-être même dangereux?

Et pourtant la Physique mathématique existe; elle a rendu des services indéniables; il y a là un fait qu'il est nécessaire d'expliquer.

C'est qu'il ne suffit pas d'observer, il faut se servir de ses observations, et pour cela il faut généraliser. C'est ce que l'on a fait de tout temps; seulement, comme le souvenir des erreurs passées a

Digitized by Google

rendu l'homme de plus en plus circonspect, on a observé de plus en plus et généralisé de moins en moins.

Chaque siècle se moquait du précédent, l'accusant d'avoir généralisé trop vite et trop naïvement. Descartes avait pitié des Ioniens; Descartes à son tour nous fait sourire; sans aucun doute nos fils riront de nous quelque jour.

Mais alors ne pouvons-nous aller tout de suite jusqu'au bout? N'est-ce pas le moyen d'échapper à ces railleries que nous prévoyons? Ne pouvons-nous nous contenter de l'expérience toute nue?

Non, cela est impossible; ce serait méconnaître complètement le véritable caractère de la Science. Le savant doit ordonner; on fait la Science avec des faits comme une maison avec des pierres; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.

Et avant tout le savant doit prévoir. Carlyle a écrit quelque part quelque chose comme ceci : « Le fait seul importe; Jean sans Terre a passé par ici, voilà ce qui est admirable, voilà une réalité pour laquelle je donnerais toutes les théories du monde ». Carlyle était un compatriote de Bacon; comme lui il tenait à proclamer son culte *for the God of Things as they are*, mais Bacon n'aurait pas dit cela. C'est là le langage de l'historien. Le physicien dirait plutôt : « Jean sans Terre a passé par ici; cela m'est bien égal, puisqu'il n'y repassera plus ».

Nous savons tous qu'il y a de bonnes expériences et qu'il y en a de mauvaises. Celles-ci s'accumuleront en vain; qu'on en ait fait cent, qu'on en ait fait mille, un seul travail d'un vrai maître, d'un Pasteur par exemple, suffira pour les faire tomber dans l'oubli. Bacon aurait bien compris cela, c'est lui qui a inventé le mot *experimentum crucis*. Mais Carlyle ne devait pas le comprendre. Un fait est un fait; un écolier a lu tel nombre sur son thermomètre, il n'avait pris aucune précaution; n'importe, il l'a lu, et s'il n'y a que le fait qui compte, c'est là une réalité au même titre que les pérégrinations du roi Jean sans Terre. Qu'est-ce donc qu'une bonne expérience? C'est celle qui nous fait connaître autre chose qu'un fait isolé; c'est celle qui nous permet de prévoir, c'est-à-dire celle qui nous permet de généraliser.

Car sans généralisation, la prévision est impossible. Les cir-

Digitized by Google

constances où l'on a opéré ne se reproduiront jamais toutes à la fois. Le fait observé ne recommencera donc jamais; la seule chose que l'on puisse affirmer, c'est que dans des circonstances analogues, un fait analogue se produira. Pour prévoir il faut donc au moins invoquer l'analogie, c'est-à-dire déjà généraliser.

Si timide que l'on soit, il faut bien que l'on interpole; l'expérience ne nous donne qu'un certain nombre de points isolés, il faut les réunir par un trait continu; c'est là une véritable généralisation. Mais on fait plus, la courbe que l'on tracera passera entre les points observés et près de ces points; elle ne passera pas par ces points eux-mêmes. Ainsi on ne se borne pas à généraliser l'expérience, on la corrige; et le physicien qui voudrait s'abstenir de ces corrections et se contenter vraiment de l'expérience toute nue serait forcé d'énoncer des lois bien extraordinaires.

Les faits tout nus ne sauraient donc nous suffire; c'est pourquoi il nous faut la Science ordonnée ou plutôt organisée.

On dit souvent qu'il faut expérimenter sans idée préconçue. Cela n'est pas possible; non seulement ce serait rendre toute expérience stérile, mais on le voudrait qu'on ne le pourrait pas. Chacun porte en soi sa conception du monde dont il ne peut se défaire si aisément. Il faut bien, par exemple, que nous nous servions du langage, et notre langage n'est pétri que d'idées préconçues et ne peut l'être d'autre chose. Seulement ce sont des idées préconçues inconscientes, mille fois plus dangereuses que les autres.

Dirons-nous que si nous en faisons intervenir d'autres, dont nous aurons pleine conscience, nous ne ferons qu'aggraver le mal? je ne le crois pas; j'estime plutôt qu'elles se serviront mutuellement de contrepoids, j'allais dire d'antidote; elles s'accorderont généralement mal entre elles; elles entreront en conflit les unes avec les autres et par là elles nous forceront à envisager les choses sous différents aspects. C'est assez pour nous affranchir : on n'est plus esclave quand on peut choisir son maître.

Ainsi, grâce à la généralisation, chaque fait observé nous en fait prévoir un grand nombre; seulement nous ne devons pas oublier que le premier seul est certain, que tous les autres ne sont que probables. Si solidement assise que puisse nous paraître une prévision, nous ne sommes jamais sûrs *absolument* que l'expérience ne la démentira pas, si nous entreprenons de la vérifier.

Digitized by Google

Mais la probabilité est souvent assez grande pour que pratiquement nous puissions nous en contenter. Mieux vaut prévoir sans certitude que de ne pas prévoir du tout.

On ne doit donc jamais dédaigner de faire une vérification, quand l'occasion s'en présente. Mais toute expérience est longue et difficile, les travailleurs sont peu nombreux; et le nombre des faits que nous avons besoin de prévoir est immense; auprès de cette masse, le nombre des vérifications directes que nous pourrons faire ne sera jamais qu'une quantité négligeable.

De ce peu que nous pouvons directement atteindre, il faut tirer le meilleur parti; il faut que chaque expérience nous permette le plus grand nombre possible de prévisions et avec le plus haut degré de probabilité qu'il se pourra. Le problème est pour ainsi dire d'augmenter le rendement de la machine scientifique.

Qu'on me permette de comparer la Science à une bibliothèque qui doit s'accroître sans cesse; le bibliothécaire ne dispose pour ses achats que de crédits insuffisants; il doit s'efforcer de ne pas les gaspiller.

C'est la Physique expérimentale qui est chargée des achats; elle seule peut donc enrichir la bibliothèque.

Quant à la Physique mathématique, elle aura pour mission de dresser le catalogue. Si ce catalogue est bien fait, la bibliothèque n'en sera pas plus riche. Mais il pourra aider le lecteur à se servir de ces richesses.

Et même en montrant au bibliothécaire les lacunes de ses collections, il lui permettra de faire de ses crédits un emploi judicieux; ce qui est d'autant plus important que ces crédits sont tout à fait insuffisants.

Tel est donc le rôle de la Physique mathématique; elle doit guider la généralisation de façon à augmenter ce que j'appelais tout à l'heure le rendement de la Science. Par quels moyens y parvient-elle, et comment peut-elle le faire sans danger, c'est ce qu'il nous reste à examiner.

L'unité de la nature.

Observons d'abord que toute généralisation suppose dans une certaine mesure la croyance à l'unité et à la simplicité de la nature.

Digitized by Google

Pour l'unité il ne peut pas y avoir de difficulté. Si les diverses parties de l'univers n'étaient pas comme les organes d'un même corps, elles n'agiraient pas les unes sur les autres, elles s'ignoreraient mutuellement; et nous, en particulier, nous n'en connaîtrions qu'une seule. Nous n'avons donc pas à nous demander si la nature est une, mais comment elle est une.

Pour le second point, cela ne va pas si aisément. Il n'est pas sûr que la nature soit simple. Pouvons-nous sans danger faire comme si elle l'était?

Il fut un temps où la simplicité de la loi de Mariotte était un argument invoqué en faveur de son exactitude; où Fresnel lui-même, après avoir dit, dans une conversation avec Laplace, que la nature ne se soucie pas des difficultés analytiques, se croyait obligé de donner des explications pour ne pas trop heurter l'opinion régnante.

Aujourd'hui les idées ont bien changé; et cependant ceux qui ne croient pas que les lois naturelles doivent être simples, sont encore obligés souvent de faire comme s'ils le croyaient. Ils ne pourraient se soustraire entièrement à cette nécessité sans rendre impossible toute généralisation et par conséquent toute science.

Il est clair qu'un fait quelconque peut se généraliser d'une infinité de manières, et il s'agit de choisir; le choix ne peut être guidé que par des considérations de simplicité. Prenons le cas le plus banal, celui de l'interpolation. Nous faisons passer un trait continu, aussi régulier que possible, entre les points donnés par l'observation. Pourquoi évitons-nous les points anguleux, les inflexions trop brusques? pourquoi ne faisons-nous pas décrire à notre courbe les zigzags les plus capricieux? C'est parce que nous savons d'avance, ou que nous croyons savoir que la loi à exprimer ne peut pas être si compliquée que cela.

On peut déduire la masse de Jupiter soit des mouvements de ses satellites, soit des perturbations des grosses planètes, soit de celles des petites planètes. Si l'on prend la moyenne des déterminations obtenues par ces trois méthodes, on trouve trois nombres très voisins, mais différents. On pourrait interpréter ce résultat en supposant que le coefficient de la gravitation n'est pas le même dans les trois cas; les observations seraient certainement beaucoup mieux représentées. Pourquoi rejetons-nous cette interprétation?

Digitized by Google

Ce n'est pas qu'elle soit absurde, c'est qu'elle est inutilement compliquée. On ne l'acceptera que le jour où elle s'imposera, et elle ne s'impose pas encore.

En résumé, le plus souvent, toute loi est réputée simple jusqu'à preuve du contraire.

Cette habitude est imposée aux physiciens par les raisons que je viens d'expliquer; mais comment la justifier en présence des découvertes qui nous montrent chaque jour de nouveaux détails plus riches et plus complexes? Comment même la concilier avec le sentiment de l'unité de la nature? car si tout dépend de tout, des rapports où interviennent tant d'objets divers ne peuvent plus être simples.

Si nous étudions l'histoire de la Science, nous voyons se produire deux phénomènes pour ainsi dire inverses : tantôt c'est la simplicité qui se cache sous des apparences complexes, tantôt c'est au contraire la simplicité qui est apparente et qui dissimule des réalités extrêmement compliquées.

Quoi de plus compliqué que les mouvements troublés des planètes, quoi de plus simple que la loi de Newton? Là la nature, se jouant, comme disait Fresnel, des difficultés analytiques, n'emploie que des moyens simples et engendre, par leur combinaison, je ne sais quel écheveau inextricable. C'est là la simplicité cachée, celle qu'il faut découvrir.

Les exemples du contraire abondent. Dans la théorie cinétique des gaz, on envisage des molécules animées de grandes vitesses, dont les trajectoires, déformées par des chocs incessants, ont les formes les plus capricieuses, et sillonnent l'espace dans tous les sens. Le résultat observable est la loi simple de Mariotte; chaque fait individuel était compliqué; la loi des grands nombres a rétabli la simplicité dans la moyenne. Ici la simplicité n'est qu'apparente, et la grossièreté de nos sens nous empêche seule d'apercevoir la complexité.

Bien des phénomènes obéissent à une loi de proportionnalité; mais pourquoi? Parce que dans ces phénomènes il y a quelque chose qui est très petit. La loi simple observée n'est alors qu'une traduction de cette règle analytique générale, d'après laquelle l'accroissement infiniment petit d'une fonction est proportionnel à l'accroissement de la variable. Comme en réalité nos accroisse-

Digitized by Google

ments ne sont pas infiniment petits, mais très petits, la loi de proportionnalité n'est qu'approchée et la simplicité n'est qu'apparente. Ce que je viens de dire s'applique à la règle de la superposition des petits mouvements, dont l'emploi est si fécond et qui est le fondement de l'Optique.

Et la loi de Newton elle-même? Sa simplicité, si longtemps cachée, n'est peut-être qu'apparente. Qui sait si elle n'est pas due à quelque mécanisme compliqué, au choc de quelque matière subtile animée de mouvements irréguliers, et si elle n'est devenue simple que par le jeu des moyennes et des grands nombres? En tout cas il est difficile de ne pas supposer que la loi véritable contient des termes complémentaires, qui deviendraient sensibles aux petites distances. Si en Astronomie, ils sont négligeables devant celui de Newton et si la loi retrouve ainsi sa simplicité, ce serait uniquement à cause de l'énormité des distances célestes.

Sans doute, si nos moyens d'investigation devenaient de plus en plus pénétrants, nous découvririons le simple sous le complexe, puis le complexe sous le simple, puis de nouveau le simple sous le complexe, et ainsi de suite, sans que nous puissions prévoir quel sera le dernier terme.

Il faut bien s'arrêter quelque part, et pour que la Science soit possible, il faut s'arrêter quand on a trouvé la simplicité. C'est là le seul terrain sur lequel nous pourrons élever l'édifice de nos généralisations. Mais, cette simplicité n'étant qu'apparente, ce terrain sera-t-il assez solide? C'est ce qu'il convient de rechercher.

Pour cela, voyons quel rôle joue dans nos généralisations la croyance à la simplicité. Nous avons vérifié une loi simple dans un assez grand nombre de cas particuliers; nous nous refusons à admettre que cette rencontre, si souvent répétée, soit un simple effet du hasard et nous en concluons que la loi doit être vraie dans le cas général.

Képler remarque que les positions d'une planète observées par Tycho sont toutes sur une même ellipse. Il n'a pas un seul instant la pensée que, par un jeu singulier du hasard, Tycho n'a jamais regardé le ciel qu'au moment où la trajectoire véritable de la planète venait couper cette ellipse.

Qu'importe alors que la simplicité soit réelle, ou qu'elle recouvre une vérité complexe? Qu'elle soit due à l'influence des

Digitized by Google

grands nombres, qui nivelle les différences individuelles, qu'elle soit due à la grandeur ou à la petitesse de certaines quantités qui permet de négliger certains termes, dans tous les cas, elle n'est pas due au hasard. Cette simplicité, réelle ou apparente, a toujours une cause. Nous pourrons donc toujours faire le même raisonnement, et si une loi simple a été observée dans plusieurs cas particuliers, nous pourrons légitimement supposer qu'elle sera encore vraie dans les cas analogues. Nous y refuser serait attribuer au hasard un rôle inadmissible.

Cependant il y a une différence. Si la simplicité était réelle et profonde, elle résisterait à la précision croissante de nos moyens de mesure; si donc nous croyons la nature profondément simple, nous devrions conclure d'une simplicité approchée à une simplicité rigoureuse. C'est ce qu'on faisait autrefois; c'est ce que nous n'avons plus le droit de faire.

La simplicité des lois de Képler, par exemple, n'est qu'apparente. Cela n'empêche pas qu'elles s'appliqueront, à fort peu près, à tous les systèmes analogues au système solaire, mais cela empêche qu'elles soient rigoureusement exactes.

Rôle de l'hypothèse.

Toute généralisation est une hypothèse; l'hypothèse a donc un rôle nécessaire que personne n'a jamais contesté. Seulement elle doit toujours être, le plus tôt possible et le plus souvent possible, soumise à la vérification. Il va sans dire que, si elle ne supporte pas cette épreuve, on doit l'abandonner sans arrière-pensée. C'est bien ce qu'on fait en général, mais quelquefois avec une certaine mauvaise humeur.

Eh bien, cette mauvaise humeur même n'est pas justifiée; le physicien qui vient de renoncer à une de ses hypothèses devrait être, au contraire, plein de joie, car il vient de trouver une occasion inespérée de découverte. Son hypothèse, j'imagine, n'avait pas été adoptée à la légère; elle tenait compte de tous les facteurs connus qui semblaient pouvoir intervenir dans le phénomène. Si la vérification ne se fait pas, c'est qu'il y a quelque chose d'inattendu, d'extraordinaire; c'est qu'on va trouver de l'inconnu et du nouveau.

Digitized by Google

L'hypothèse ainsi renversée a-t-elle donc été stérile? Loin de là, on peut dire qu'elle a rendu plus de services qu'une hypothèse vraie; non seulement elle a été l'occasion de l'expérience décisive, mais on aurait fait cette expérience par hasard, sans avoir fait l'hypothèse, qu'on n'en aurait rien tiré; on n'y aurait rien vu d'extraordinaire; on n'aurait catalogué qu'un fait de plus sans en déduire la moindre conséquence.

Maintenant à quelle condition l'usage de l'hypothèse est-il sans danger?

Le ferme propos de se soumettre à l'expérience ne suffit pas; il y a encore des hypothèses dangereuses; ce sont d'abord, ce sont surtout celles qui sont tacites et inconscientes. Puisque nous les faisons sans le savoir, nous sommes impuissants à les abandonner. C'est donc là encore un service que peut nous rendre la Physique mathématique. Par la précision qui lui est propre, elle nous oblige à formuler toutes les hypothèses que nous ferions sans elle, mais sans nous en douter.

Remarquons, d'autre part, qu'il importe de ne pas multiplier les hypothèses outre mesure et de ne les faire que l'une après l'autre. Si nous construisons une théorie fondée sur des hypothèses multiples, et, si l'expérience la condamne, quelle est parmi nos prémisses celle qu'il est nécessaire de changer? Il sera impossible de le savoir. Et inversement, si l'expérience réussit, croira-t-on avoir vérifié toutes ces hypothèses à la fois? Croira-t-on avec une seule équation avoir déterminé plusieurs inconnues?

Il faut également avoir soin de distinguer entre les différentes sortes d'hypothèses. Il y a d'abord celles qui sont toutes naturelles et auxquelles on ne peut guère se soustraire. Il est difficile de ne pas supposer que l'influence des corps très éloignés est tout à fait négligeable, que les petits mouvements obéissent à une loi linéaire, que l'effet est une fonction continue de sa cause. J'en dirai autant des conditions imposées par la symétrie. Toutes ces hypothèses forment pour ainsi dire le fonds commun de toutes les théories de la Physique mathématique. Ce sont les dernières que l'on doit abandonner.

Il y a une seconde catégorie d'hypothèses que je qualifierai d'indifférentes. Dans la plupart des questions, l'analyste suppose, au début de son calcul, soit que la matière est continue, soit, in-

Digitized by Google

versement, qu'elle est formée d'atomes. Il aurait fait le contraire que ses résultats n'en auraient pas été changés; il aurait eu plus de peine à les obtenir, voilà tout. Si alors l'expérience confirme ses conclusions, pensera-t-il avoir démontré, par exemple, l'existence réelle des atomes?

Dans les théories optiques s'introduisent deux vecteurs que l'on regarde, l'un comme une vitesse, l'autre comme un tourbillon. C'est là encore une hypothèse indifférente, puisqu'on serait arrivé aux mêmes conclusions en faisant précisément le contraire; le succès de l'expérience ne peut donc prouver que le premier vecteur est bien une vitesse; il ne prouve qu'une chose, c'est que c'est un vecteur; c'est là la seule hypothèse qu'on ait réellement introduite dans les prémisses. Pour lui donner cette apparence concrète qu'exige la faiblesse de notre esprit, il a bien fallu le considérer, soit comme une vitesse, soit comme un tourbillon; de même qu'il a fallu le représenter par une lettre, soit par x, soit par y; mais le résultat, quel qu'il soit, ne prouvera pas que l'on a eu raison ou tort de le regarder comme une vitesse; pas plus qu'il ne prouvera que l'on a eu raison ou tort de l'appeler x et non pas y.

Ces hypothèses indifférentes ne sont jamais dangereuses, pourvu qu'on n'en méconnaisse pas le caractère. Elles peuvent être utiles, soit comme artifices de calcul, soit pour soutenir notre entendement par des images concrètes, pour fixer les idées, comme on dit. Il n'y a donc pas lieu de les proscrire.

Les hypothèses de la troisième catégorie sont les véritables généralisations. Ce sont elles que l'expérience doit confirmer ou infirmer. Vérifiées ou condamnées, elles seront toujours fécondes. Mais, pour les raisons que j'ai exposées, elles ne le seront que si on ne les multiplie pas.

Origine de la Physique mathématique.

Pénétrons plus avant et étudions de plus près les conditions qui ont permis le développement de la Physique mathématique. Nous reconnaissons du premier coup que les efforts des savants ont toujours tendu à résoudre le phénomène complexe donné directe-

Digitized by Google

ment par l'expérience en un nombre très grand de phénomènes élémentaires.

Et cela de trois manières différentes : d'abord dans le temps. Au lieu d'embrasser dans son ensemble le développement progressif d'un phénomène, on cherche simplement à relier chaque instant à l'instant immédiatement antérieur; on admet que l'état actuel du monde ne dépend que du passé le plus proche, sans être directement influencé pour ainsi dire par le souvenir d'un passé lointain. Grâce à ce postulat, au lieu d'étudier directement toute la succession des phénomènes, on peut se borner à en écrire l'*équation différentielle;* aux lois de Képler, on substitue celle de Newton.

Ensuite, on cherche à décomposer le phénomène dans l'espace. Ce que l'expérience nous donne, c'est un ensemble confus de faits se produisant sur un théâtre d'une certaine étendue; il faut tâcher de discerner le phénomène élémentaire qui sera, au contraire, localisé dans une région très petite de l'espace.

Quelques exemples feront peut-être mieux comprendre ma pensée. Si l'on voulait étudier dans toute sa complexité la distribution de la température dans un solide qui se refroidit, on n'y pourrait jamais parvenir. Tout devient simple si l'on réfléchit qu'un point du solide ne peut directement céder de chaleur à un point éloigné; il n'en cédera immédiatement qu'aux points les plus voisins, et c'est de proche en proche que le flux de chaleur pourra atteindre d'autres portions du solide. Le phénomène élémentaire, c'est l'échange de chaleur entre deux points contigus; il est strictement localisé, et il est relativement simple, si l'on admet, comme il est naturel, qu'il n'est pas influencé par la température des molécules dont la distance est sensible.

Je ploie une verge; elle va prendre une forme très compliquée dont l'étude directe serait impossible; mais je pourrai l'aborder cependant, si j'observe que sa flexion n'est que la résultante de la déformation des éléments très petits de la verge, et que la déformation de chacun de ces éléments ne dépend que des forces qui lui sont directement appliquées et nullement de celles qui peuvent agir sur les autres éléments.

Dans tous ces exemples, que je pourrais multiplier sans peine, on admet qu'il n'y a pas d'action à distance ou du moins à grande

Digitized by Google

distance. C'est là une hypothèse; elle n'est pas toujours vraie, la loi de la gravitation nous le prouve; il faut donc la soumettre à la vérification; si elle est confirmée, même approximativement, elle est précieuse, car elle va nous permettre de faire de la Physique mathématique au moins par approximations successives.

Si elle ne résiste pas à l'épreuve, il faut chercher autre chose d'analogue, car il y a encore d'autres moyens d'arriver au phénomène élémentaire. Si plusieurs corps agissent simultanément, il peut arriver que leurs actions soient indépendantes et s'ajoutent simplement les unes aux autres, soit à la façon des vecteurs, soit à la façon des quantités scalaires. Le phénomène élémentaire est alors l'action d'un corps isolé. Ou bien encore on a affaire à de petits mouvements, ou plus généralement à de petites variations, qui obéissent à la loi bien connue de la superposition. Le mouvement observé sera alors décomposé en mouvements simples, par exemple le son en ses harmoniques, la lumière blanche en ses composantes monochromatiques.

Quand on a discerné de quel côté il convient de chercher le phénomène élémentaire, par quels moyens peut-on l'atteindre?

D'abord, il arrivera souvent que, pour le deviner, ou plutôt pour en deviner ce qui nous est utile, il ne sera pas nécessaire d'en pénétrer le mécanisme; la loi des grands nombres suffira. Reprenons l'exemple de la propagation de la chaleur; chaque molécule rayonne vers chaque molécule voisine; suivant quelle loi, nous n'avons pas besoin de le savoir; si nous supposions quelque chose à cet égard, ce serait une hypothèse indifférente et par conséquent inutile et invérifiable. Et, en effet, par l'action des moyennes et grâce à la symétrie du milieu, toutes les différences se nivellent et, quelle que soit l'hypothèse faite, le résultat est toujours le même.

La même circonstance se présente dans la théorie de l'élasticité, dans celle de la capillarité; les molécules voisines s'attirent et se repoussent; nous n'avons pas besoin de savoir d'après quelle loi; il nous suffit que cette attraction ne soit sensible qu'aux petites distances, que les molécules soient très nombreuses, que le milieu soit symétrique et nous n'aurons plus qu'à laisser agir la loi des grands nombres.

Ici encore la simplicité du phénomène élémentaire se cachait sous la complication du phénomène résultant observable; mais, à

Digitized by Google

son tour, cette simplicité n'était qu'apparente et dissimulait un mécanisme très complexe.

Le meilleur moyen d'arriver au phénomène élémentaire serait évidemment l'expérience. Il faudrait, par des artifices expérimentaux, dissocier le faisceau complexe que la nature offre à nos recherches et en étudier avec soin les éléments aussi purifiés que possible; par exemple, on décomposera la lumière blanche naturelle en lumières monochromatiques à l'aide du prisme et en lumières polarisées à l'aide du polariseur.

Malheureusement, cela n'est ni toujours possible, ni toujours suffisant et il faut quelquefois que l'esprit devance l'expérience. Je n'en citerai qu'un exemple qui m'a toujours vivement frappé :

Si je décompose la lumière blanche, je pourrai isoler une petite portion du spectre, mais, si petite qu'elle soit, elle conservera une certaine largeur. De même, les lumières naturelles dites *monochromatiques* nous donnent une raie très fine, mais qui n'est pas cependant infiniment fine. On pourrait supposer qu'en étudiant expérimentalement les propriétés de ces lumières naturelles, en opérant avec des raies spectrales de plus en plus fines, et en passant enfin à la limite, pour ainsi dire, on arrivera à connaître les propriétés d'une lumière rigoureusement monochromatique.

Cela ne serait pas exact. Je suppose que deux rayons émanent d'une même source, qu'on les polarise d'abord dans deux plans rectangulaires, qu'on les ramène ensuite au même plan de polarisation et qu'on cherche à les faire interférer. Si la lumière était *rigoureusement* monochromatique ils interféreraient; mais, avec nos lumières à peu près monochromatiques, il n'y aura pas d'interférence, et cela si étroite que soit la raie; il faudrait, pour qu'il en fût autrement, qu'elle fût plusieurs millions de fois plus étroite que les plus fines raies connues.

Ici donc, le passage à la limite nous aurait trompés; il a fallu que l'esprit devançât l'expérience et, s'il l'a fait avec succès, c'est qu'il s'est laissé guider par l'instinct de la simplicité.

La connaissance du fait élémentaire nous permet de mettre le problème en équation; il ne reste plus qu'à en déduire par combinaison le fait complexe observable et vérifiable. C'est ce qu'on appelle l'*intégration;* c'est là l'affaire du mathématicien.

Digitized by Google

On peut se demander pourquoi, dans les Sciences physiques, la généralisation prend volontiers la forme mathématique. La raison est maintenant facile à voir; ce n'est pas seulement parce que l'on a à exprimer des lois numériques; c'est parce que le phénomène observable est dû à la superposition d'un grand nombre de phénomènes élémentaires *tous semblables entre eux;* ainsi s'introduisent tout naturellement les équations différentielles.

Il ne suffit pas que chaque phénomène élémentaire obéisse à des lois simples, il faut que tous ceux que l'on a à combiner obéissent à la même loi. C'est alors seulement que l'intervention des Mathématiques peut être utile; les Mathématiques nous apprennent, en effet, à combiner le semblable au semblable. Leur but est de deviner le résultat d'une combinaison, sans avoir besoin de refaire cette combinaison pièce à pièce. Si l'on a à répéter plusieurs fois une même opération, elles nous permettent d'éviter cette répétition en nous en faisant connaître d'avance le résultat par une sorte d'induction.

Mais, pour cela, il faut que toutes ces opérations soient semblables entre elles; dans le cas contraire, il faudrait évidemment se résigner à les faire effectivement l'une après l'autre et les Mathématiques deviendraient inutiles.

C'est donc grâce à l'homogénéité approchée de la matière étudiée par les physiciens que la Physique mathématique a pu naître.

Dans les Sciences naturelles, on ne retrouve plus ces conditions : homogénéité, indépendance relative des parties éloignées, simplicité du fait élémentaire, et c'est pour cela que les naturalistes sont obligés de recourir à d'autres modes de généralisation.

Signification des théories physiques.

Les gens du monde sont frappés de voir combien les théories scientifiques sont éphémères. Après quelques années de prospérité, ils les voient successivement abandonnées; ils voient les ruines s'accumuler sur les ruines; ils prévoient que les théories aujourd'hui à la mode devront succomber à leur tour à bref délai et ils en concluent qu'elles sont absolument vaines. C'est ce qu'ils appellent la *faillite de la Science*.

Leur scepticisme est superficiel; ils ne se rendent nul compte

Digitized by Google

du but et du rôle des théories scientifiques, sans cela ils comprendraient que les ruines peuvent être encore bonnes à quelque chose.

Nulle théorie ne semblait plus solide que celle de Fresnel qui attribuait la lumière aux mouvements de l'éther. Cependant, on lui préfère maintenant celle de Maxwell. Cela veut-il dire que l'œuvre de Fresnel a été vaine? Non, car le but de Fresnel n'était pas de savoir s'il y a réellement un éther, s'il est ou non formé d'atomes, si ces atomes se meuvent réellement dans tel ou tel sens; c'était de prévoir les phénomènes optiques.

Or, cela, la théorie de Fresnel le permet toujours, aujourd'hui aussi bien qu'avant Maxwell. Les équations différentielles sont toujours vraies; on peut toujours les intégrer par les mêmes procédés et les résultats de cette intégration conservent toujours toute leur valeur.

Et qu'on ne dise pas que nous réduisons ainsi les théories physiques au rôle de simples recettes pratiques; ces équations expriment des rapports et, si les équations restent vraies, c'est que ces rapports conservent leur réalité. Elles nous apprennent, après comme avant, qu'il y a tel rapport entre quelque chose et quelque autre chose; seulement, ce quelque chose nous l'appelions autrefois *mouvement,* nous l'appelons maintenant *courant électrique.* Mais ces appellations n'étaient que des images substituées aux objets réels que la nature nous cachera éternellement. Les rapports véritables entre ces objets réels sont la seule réalité que nous puissions atteindre, et la seule condition, c'est qu'il y ait les mêmes rapports entre ces objets qu'entre les images que nous sommes forcés de mettre à leur place. Si ces rapports nous sont connus, qu'importe si nous jugeons commode de remplacer une image par une autre.

Que tel phénomène périodique (une oscillation électrique, par exemple) soit réellement dû à la vibration de tel atome qui, se comportant comme un pendule, se déplace véritablement dans tel ou tel sens, voilà ce qui n'est ni certain ni intéressant. Mais qu'il y ait entre l'oscillation électrique, le mouvement du pendule et tous les phénomènes périodiques une parenté intime qui correspond à une réalité profonde; que cette parenté, cette similitude, ou plutôt ce parallélisme se poursuive dans le détail; qu'elle soit

Digitized by Google

une conséquence de principes plus généraux, celui de l'énergie et celui de la moindre action; voilà ce que nous pouvons affirmer; voilà la vérité qui restera toujours la même sous tous les costumes dont nous pourrons juger utile de l'affubler.

On a proposé de nombreuses théories de la dispersion; les premières étaient imparfaites et ne contenaient qu'une faible part de vérité. Ensuite est venue celle de Helmholtz; puis on l'a modifiée de diverses manières et son auteur lui-même en a imaginé une autre fondée sur les principes de Maxwell. Mais, chose remarquable, tous les savants qui sont venus après Helmholtz sont arrivés aux mêmes équations, en partant de points de départ en apparence très éloignés. J'oserai dire que ces théories sont toutes vraies à la fois, non seulement parce qu'elles nous font prévoir les mêmes phénomènes, mais parce qu'elles mettent en évidence un rapport vrai, celui de l'absorption et de la dispersion anomale. Dans les prémisses de ces théories, ce qu'il y a de vrai, c'est ce qui est commun à tous les auteurs; c'est l'affirmation de tel ou tel rapport entre certaines choses que les uns appellent d'un nom et les autres d'un autre.

La théorie cinétique des gaz a donné lieu à bien des objections, auxquelles on pourrait difficilement répondre si l'on avait la prétention d'y voir la vérité absolue. Mais toutes ces objections n'empêcheront pas qu'elle a été utile et qu'elle l'a été en particulier en nous révélant un rapport vrai et sans elle profondément caché, celui de la pression gazeuse et de la pression osmotique. En ce sens, on peut donc dire qu'elle est vraie.

Quand un physicien constate une contradiction entre deux théories qui lui sont également chères, il dit quelquefois : Ne nous inquiétons pas de cela, mais tenons fermement les deux bouts de la chaîne bien que les anneaux intermédiaires nous soient cachés. Cet argument de théologien embarrassé serait ridicule si l'on devait attribuer aux théories physiques le sens que leur donnent les gens du monde. En cas de contradiction, l'une d'elles au moins devrait alors être regardée comme fausse. Il n'en est plus de même si l'on y cherche seulement ce qu'on y doit chercher. Il peut se faire qu'elles expriment l'une et l'autre des rapports vrais et qu'il n'y ait de contradiction que dans les images dont nous avons habillé la réalité.

Digitized by Google

A ceux qui trouvent que nous restreignons trop le domaine accessible au savant, je répondrai : Ces questions, que nous vous interdisons et que vous regrettez, ne sont pas seulement insolubles, elles sont illusoires et dépourvues de sens.

Tel philosophe prétend que toute la Physique s'explique par les chocs mutuels des atomes. S'il veut dire simplement qu'il y a entre les phénomènes physiques les mêmes rapports qu'entre les chocs mutuels d'un grand nombre de billes, rien de mieux, cela est vérifiable, cela est peut-être vrai. Mais il veut dire quelque chose de plus; et nous croyons le comprendre parce que nous croyons savoir ce que c'est que le choc en soi; pourquoi? tout simplement parce que nous avons vu souvent des parties de billard. Entendrons-nous que Dieu, en contemplant son œuvre, éprouve les mêmes sensations que nous en présence d'un match de billard? Si nous ne voulons pas donner à son assertion ce sens bizarre, si nous ne voulons pas non plus du sens restreint que j'expliquais tout à l'heure et qui est le bon, elle n'en a plus aucun.

Les hypothèses de ce genre n'ont donc qu'un sens métaphorique. Le savant ne doit pas plus se les interdire, que le poète ne s'interdit les métaphores; mais il doit savoir ce qu'elles valent. Elles peuvent être utiles pour donner une satisfaction à l'esprit, et elles ne seront pas nuisibles pourvu qu'elles ne soient que des hypothèses indifférentes.

Ces considérations nous expliquent pourquoi certaines théories, que l'on croyait abandonnées et définitivement condamnées par l'expérience, renaissent tout à coup de leurs cendres et recommencent une vie nouvelle. C'est qu'elles exprimaient des rapports vrais; et qu'elles n'avaient pas cessé de le faire quand, pour une raison ou pour une autre, nous avions cru devoir énoncer les mêmes rapports dans un autre langage. Elles avaient ainsi conservé une sorte de vie latente.

Il y a quinze ans à peine, y avait-il rien de plus ridicule, de plus naïvement vieux jeu que les fluides de Coulomb? Et pourtant les voilà qui reparaissent sous le nom d'*électrons*. En quoi ces molécules électrisées d'une façon permanente diffèrent-elles des molécules électriques de Coulomb? Il est vrai que, dans les électrons, l'électricité est supportée par un peu de matière; mais si peu; en d'autres termes, elles ont une masse; mais Coulomb

Digitized by Google

ne refusait pas la masse à ses fluides, ou, s'il le faisait, ce n'était qu'à regret. Il serait téméraire d'affirmer que la croyance aux électrons ne subira plus d'éclipse; il n'en était pas moins curieux de constater cette renaissance inattendue.

Mais l'exemple le plus frappant est le principe de Carnot. Carnot l'a établi en partant d'hypothèses fausses; quand on s'aperçut que la chaleur n'est pas indestructible, mais peut être transformée en travail, on abandonna complètement ses idées; puis Clausius y revint et les fit définitivement triompher. La théorie de Carnot, sous sa forme primitive, exprimait, à côté de rapports véritables, d'autres rapports inexacts, débris des vieilles idées; mais la présence de ces derniers n'altérait pas la réalité des autres. Clausius n'a eu qu'à les écarter comme on émonde des branches mortes.

Le résultat a été la seconde loi fondamentale de la Thermodynamique. C'étaient toujours les mêmes rapports; quoique ces rapports n'eussent plus lieu, au moins en apparence, entre les mêmes objets. C'en était assez pour que le principe conservât sa valeur. Et même les raisonnements de Carnot n'ont pas péri pour cela; ils s'appliquaient à une matière entachée d'erreur; mais leur forme (c'est-à-dire l'essentiel) demeurait correcte.

Ce que je viens de dire éclaire en même temps le rôle des principes généraux tels que le principe de moindre action, ou celui de la conservation de l'énergie.

Ces principes ont une très haute valeur; on les a obtenus en cherchant ce qu'il y avait de commun dans l'énoncé de nombreuses lois physiques; ils représentent donc comme la quintessence d'innombrables observations.

Toutefois, de leur généralité même résulte une conséquence sur laquelle j'ai appelé l'attention dans la préface de mon *Cours de Thermodynamique,* c'est qu'ils ne peuvent plus ne pas être vérifiés. Comme nous ne pouvons pas donner de l'énergie une définition générale, le principe de la conservation de l'énergie signifie simplement qu'il y a *quelque chose* qui demeure constant. Eh bien, quelles que soient les notions nouvelles que les expériences futures nous donneront sur le monde, nous sommes sûrs d'avance qu'il y aura quelque chose qui demeurera constant et que nous pourrons appeler *énergie*.

Digitized by Google

Est-ce à dire que le principe n'a aucun sens et s'évanouit en une tautologie? Nullement, il signifie que les différentes choses auxquelles nous donnons le nom d'*énergie* sont liées par une parenté véritable; il affirme entre elles un rapport réel. Mais alors si ce principe a un sens, il peut être faux; il peut se faire qu'on n'ait pas le droit d'en étendre indéfiniment les applications, et cependant il est assuré d'avance d'être vérifié dans l'acception stricte du mot. Comment donc serons-nous avertis quand il aura atteint toute l'extension qu'on peut légitimement lui donner? C'est tout simplement quand il cessera de nous être utile, c'est-à-dire de nous faire prévoir sans nous tromper des phénomènes nouveaux. Nous serons sûrs en pareil cas que le rapport affirmé n'est plus réel; car sans cela il serait fécond; l'expérience, sans contredire directement une nouvelle extension du principe, l'aura cependant condamnée.

La Physique et le Mécanisme.

La plupart des théoriciens ont une prédilection constante pour les explications empruntées à la Mécanique ou à la Dynamique. Les uns seraient satisfaits s'ils pouvaient rendre compte de tous les phénomènes par les mouvements de molécules s'attirant mutuellement suivant certaines lois. Les autres sont plus exigeants, ils voudraient supprimer les attractions à distance; leurs molécules suivraient des trajectoires rectilignes dont elles ne pourraient être déviées que par des chocs. D'autres encore, comme Hertz, suppriment aussi les forces, mais supposent leurs molécules soumises à des liaisons géométriques analogues, par exemple, à celles de nos systèmes articulés; ils veulent ainsi réduire la Dynamique à une sorte de Cinématique.

Tous, en un mot, veulent plier la nature à une certaine forme en dehors de laquelle leur esprit ne saurait être satisfait. La nature sera-t-elle assez flexible pour cela?

Je me suis déjà posé la question dans la Préface de mon Ouvrage : *Électricité et Optique*. Toutes les fois que les principes de l'énergie et de la moindre action sont satisfaits, j'ai montré, non seulement qu'il y a toujours une explication mécanique possible, mais qu'il y en a toujours une infinité. Grâce à un théorème bien connu de M. Königs sur les systèmes articulés, on pourrait

Digitized by Google

montrer qu'on peut, d'une infinité de manières, tout expliquer par des liaisons à la manière de Hertz, ou encore par des forces centrales. On démontrerait sans doute aussi facilement que tout peut toujours s'expliquer avec de simples chocs.

Pour cela, il faut, bien entendu, ne pas se contenter de la matière vulgaire, de celle qui tombe sous nos sens et dont nous observons directement les mouvements. Ou bien on supposera que cette matière vulgaire est formée d'atomes dont les mouvements intestins nous échappent, le déplacement d'ensemble restant seul accessible à nos sens. Ou bien on imaginera quelqu'un de ces fluides subtils qui, sous le nom d'*éther* ou sous d'autres noms, ont joué de tout temps un si grand rôle dans les théories physiques.

Souvent on va plus loin et l'on regarde l'éther comme la seule matière primitive ou même comme la seule matière véritable. Les plus modérés considèrent la matière vulgaire comme de l'éther condensé, ce qui n'a rien de choquant; mais d'autres en réduisent plus encore l'importance et n'y voient plus que le lieu géométrique des singularités de l'éther. Par exemple, pour Lord Kelvin, ce que nous appelons *matière* n'est que le lieu des points où l'éther est animé de mouvements tourbillonnaires ; pour Riemann, c'était le lieu des points où l'éther est constamment détruit; pour d'autres auteurs plus récents, Wiechert ou Larmor, c'est le lieu des points où l'éther a subi une sorte de torsion d'une nature toute particulière. Si l'on veut se placer à un de ces points de vue, je me demande de quel droit on étendra à l'éther, sous prétexte que c'est de la vraie matière, les propriétés mécaniques observées sur la matière vulgaire, qui n'est que de la fausse matière.

Les anciens fluides, calorique, électricité, etc., ont été abandonnés quand on s'est aperçu que la chaleur n'est pas indestructible. Mais ils l'ont été aussi pour une autre raison. En les matérialisant, on accentuait pour ainsi dire leur individualité, on creusait entre eux une sorte d'abîme. Il a bien fallu le combler quand on a eu un sentiment plus vif de l'unité de la nature, et qu'on a aperçu les relations intimes qui en relient toutes les parties. Non seulement les anciens physiciens, en multipliant les fluides, créaient des êtres sans nécessité, mais ils rompaient des liens véritables.

Digitized by Google

Il ne suffit pas qu'une théorie n'affirme pas des rapports faux, il faut qu'elle ne dissimule pas des rapports vrais.

Et notre éther, existe-t-il réellement?

On sait d'où nous vient la croyance à l'éther. Si la lumière nous arrive d'une étoile éloignée, pendant plusieurs années, elle n'est plus sur l'étoile et elle n'est pas encore sur la Terre, il faut bien qu'alors elle soit quelque part et soutenue, pour ainsi dire, par quelque support matériel.

On peut exprimer la même idée sous une forme plus mathématique et plus abstraite. Ce que nous constatons ce sont les changements subis par les molécules matérielles; nous voyons, par exemple, que notre plaque photographique éprouve les conséquences des phénomènes dont la masse incandescente de l'étoile a été le théâtre plusieurs années auparavant. Or, dans la Mécanique ordinaire, l'état du système étudié ne dépend que de son état à un instant immédiatement antérieur; le système satisfait donc à des équations différentielles. Au contraire, si nous ne croyions pas à l'éther, l'état de l'univers matériel dépendrait non seulement de l'état immédiatement antérieur, mais d'états beaucoup plus anciens; le système satisferait à des équations aux différences finies. C'est pour échapper à cette dérogation aux lois générales de la Mécanique que nous avons inventé l'éther.

Cela ne nous obligerait encore qu'à remplir, avec l'éther, le vide interplanétaire, mais non de le faire pénétrer au sein des milieux matériels eux-mêmes. L'expérience de Fizeau va plus loin. Par l'interférence des rayons qui ont traversé de l'air ou de l'eau en mouvement, elle semble nous montrer deux milieux différents se pénétrant et pourtant se déplaçant l'un par rapport à l'autre. On croit toucher l'éther du doigt.

On peut concevoir cependant des expériences qui nous le feraient toucher de plus près encore. Supposons que le principe de Newton, de l'égalité de l'action et de la réaction, ne soit plus vrai si on l'applique à la matière *seule* et qu'on vienne à le constater. La somme géométrique de toutes les forces appliquées à toutes les molécules matérielles ne serait plus nulle. Il faudrait bien, si on ne voulait changer toute la Mécanique, introduire l'éther, pour que cette action que la matière paraîtrait subir fût contre-balancée par la réaction de la matière sur quelque chose.

Digitized by Google

Ou bien encore je suppose que l'on reconnaisse que les phénomènes optiques et électriques sont influencés par le mouvement de la Terre. On serait conduit à conclure que ces phénomènes pourraient nous révéler non seulement les mouvements relatifs des corps matériels, mais ce qui semblerait être leurs mouvements absolus. Il faudrait bien encore qu'il y eût un éther, pour que ces soi-disant mouvements absolus ne fussent pas leurs déplacements par rapport à un espace vide, mais leurs déplacements par rapport à quelque chose de concret.

En arrivera-t-on jamais là? je n'ai pas cette espérance, je dirai tout à l'heure pourquoi, et cependant elle n'est pas si absurde, puisque d'autres l'ont eue.

Par exemple, si la théorie de Lorentz était vraie, le principe de Newton ne s'appliquerait pas à la matière *seule* et la différence ne serait pas très loin d'être accessible à l'expérience.

D'un autre côté, on a fait bien des recherches sur l'influence du mouvement de la Terre. Les résultats ont toujours été négatifs. Mais si l'on a entrepris ces expériences, c'est qu'on n'en était pas sûr d'avance, et même, d'après les théories régnantes, la compensation ne serait qu'approchée, et l'on devrait s'attendre à voir des méthodes précises donner des résultats positifs.

Je crois qu'une telle espérance est illusoire; il n'en était pas moins curieux de montrer qu'un succès de ce genre nous ouvrirait, en quelque sorte, un monde nouveau.

Et maintenant il faut qu'on me permette une digression; je dois expliquer, en effet, pourquoi je ne crois pas, malgré Lorentz, que des observations plus précises puissent jamais mettre en évidence autre chose que les déplacements relatifs des corps matériels. On a fait des expériences qui auraient dû déceler les termes du premier ordre; les résultats ont été négatifs; cela pouvait-il être par hasard? Personne ne l'a admis; on a cherché une explication générale, et Lorentz l'a trouvée; il a montré que les termes du premier ordre devaient se détruire, mais il n'en était pas de même de ceux du second. Alors on a fait des expériences plus précises; elles ont aussi été négatives; ce ne pouvait non plus être l'effet du hasard; il fallait une explication; on l'a trouvée; on en trouve toujours; les hypothèses, c'est le fonds qui manque le moins.

Mais ce n'est pas assez; qui ne sent que c'est encore là laisser

Digitized by Google

au hasard un trop grand rôle? Ne serait-ce pas aussi un hasard que ce singulier concours qui ferait qu'une certaine circonstance viendrait juste à point pour détruire les termes du premier ordre, et qu'une autre circonstance, tout à fait différente, mais tout aussi opportune, se chargerait de détruire ceux du second ordre? Non, il faut trouver une même explication pour les uns et pour les autres, et alors tout nous porte à penser que cette explication vaudra également pour les termes d'ordre supérieur, et que la destruction mutuelle de ces termes sera rigoureuse et absolue.

État actuel de la Science.

Dans l'histoire du développement de la Physique, on distingue deux tendances inverses. D'une part, on découvre à chaque instant des liens nouveaux entre des objets qui semblaient devoir rester à jamais séparés; les faits épars cessent d'être étrangers les uns aux autres; ils tendent à s'ordonner en une imposante synthèse. La Science marche vers l'unité et la simplicité.

D'autre part, l'observation nous révèle tous les jours des phénomènes nouveaux; il faut qu'ils attendent longtemps leur place et quelquefois, pour leur en faire une, on doit démolir un coin de l'édifice. Dans les phénomènes connus eux-mêmes, où nos sens grossiers nous montraient l'uniformité, nous apercevons des détails de jour en jour plus variés; ce que nous croyions simple redevient complexe et la Science paraît marcher vers la variété et la complication.

De ces deux tendances inverses, qui semblent triompher tour à tour, laquelle l'emportera? Si c'est la première, la Science est possible; mais rien ne le prouve *a priori,* et l'on peut craindre qu'après avoir fait de vains efforts pour plier la nature malgré elle à notre idéal d'unité, débordés par le flot toujours montant de nos nouvelles richesses, nous ne devions renoncer à les classer, abandonner notre idéal, et réduire la Science à l'enregistrement d'innombrables recettes.

A cette question, nous ne pouvons répondre. Tout ce que nous pouvons faire, c'est d'observer la Science d'aujourd'hui et de la comparer à celle d'hier. De cet examen nous pourrons sans doute tirer quelques présomptions.

Digitized by Google

Il y a un demi-siècle, on avait conçu les plus grandes espérances. La découverte de la conservation de l'énergie et de ses transformations venait de nous révéler l'unité de la force. Elle montrait ainsi que les phénomènes de la chaleur pouvaient s'expliquer par des mouvements moléculaires. Quelle était la nature de ces mouvements, on ne le savait pas au juste, mais on ne doutait pas qu'on ne le sût bientôt. Pour la lumière la tâche semblait complètement accomplie. En ce qui concerne l'électricité, on était moins avancé. L'électricité venait de s'annexer le magnétisme. C'était un pas considérable vers l'unité, et un pas définitif. Mais comment l'électricité rentrerait-elle à son tour dans l'unité générale, comment se ramènerait-elle au mécanisme universel? On n'en avait aucune idée. La possibilité de cette réduction n'était cependant mise en doute par personne, on avait la foi. Enfin, en ce qui concerne les propriétés moléculaires des corps matériels, la réduction semblait encore plus facile, mais tout le détail restait dans un brouillard. En un mot, les espérances étaient vastes, elles étaient vives, mais elles étaient vagues.

Aujourd'hui, que voyons-nous?

D'abord un premier progrès, progrès immense. Les rapports de l'électricité et de la lumière sont maintenant connus; les trois domaines de la lumière, de l'électricité et du magnétisme, autrefois séparés, n'en forment plus qu'un; et cette annexion semble définitive.

Cette conquête, toutefois, nous a coûté quelques sacrifices. Les phénomènes optiques rentrent comme cas particuliers dans les phénomènes électriques; tant qu'ils restaient isolés, il était aisé de les expliquer par des mouvements qu'on croyait connaître dans tous leurs détails, cela allait tout seul; mais maintenant une explication, pour être acceptable, doit s'étendre sans peine au domaine électrique tout entier. Or cela ne marche pas sans difficultés.

Ce que nous avons de plus satisfaisant, c'est la théorie de Lorentz; c'est sans contredit celle qui rend le mieux compte des faits connus, celle qui met en lumière le plus grand nombre de rapports vrais, celle dont on retrouvera le plus de traces dans la construction définitive. Néanmoins elle a encore un défaut grave, que j'ai signalé plus haut; elle est contraire au principe de Newton, de l'égalité de l'action et de la réaction; on plutôt ce principe,

Digitized by Google

aux yeux de Lorentz, ne serait pas applicable à la matière seule; pour qu'il fût vrai, il faudrait tenir compte des actions exercées par l'éther sur la matière, et de la réaction de la matière sur l'éther. Or, jusqu'à nouvel ordre, il est vraisemblable que les choses ne se passent pas ainsi.

Quoi qu'il en soit, grâce à Lorentz, les résultats de Fizeau sur l'optique des corps en mouvement, les lois de la dispersion normale et anormale et de l'absorption se trouvent rattachés entre eux et aux autres propriétés de l'éther par des liens qui sans aucun doute ne se rompront plus. Voyez la facilité avec laquelle le phénomène nouveau de Zeeman a trouvé sa place toute prête, et a même aidé à classer la rotation magnétique de Faraday qui était restée rebelle aux efforts de Maxwell; cette facilité prouve bien que la théorie de Lorentz n'est pas un assemblage artificiel destiné à se dissoudre. On devra probablement la modifier, mais non la détruire.

Mais Lorentz n'avait d'autre ambition que d'embrasser dans un même ensemble toute l'optique et l'électrodynamique des corps en mouvement; il n'avait pas la prétention d'en donner une explication mécanique. Larmor va plus loin; conservant la théorie de Lorentz dans ce qu'elle a d'essentiel, il y greffe pour ainsi dire les idées de Mac-Cullagh sur la direction des mouvements de l'éther. Quelque ingénieuse que soit cette tentative, le défaut de la théorie de Lorentz subsiste et même il s'aggrave. Avec Lorentz, nous ne savions pas quels sont les mouvements de l'éther; grâce à cette ignorance, nous pouvions les supposer tels que, compensant ceux de la matière, ils rétablissent l'égalité de l'action et de la réaction. Avec Larmor, nous connaissons les mouvements de l'éther et nous pouvons constater que la compensation ne se fait pas.

Si Larmor a à mon sens échoué, cela veut-il dire qu'une explication mécanique est impossible? Loin de là : j'ai dit plus haut que dès qu'un phénomène obéit aux deux principes de l'énergie et de la moindre action, il comporte une infinité d'explications mécaniques; il en est donc ainsi des phénomènes optiques et électriques.

Mais cela ne suffit pas : pour qu'une explication mécanique soit bonne, il faut qu'elle soit simple; il faut que, pour la choisir entre toutes celles qui sont possibles, on ait d'autres raisons que la

Digitized by Google

nécessité de faire un choix. Eh bien, une théorie qui satisfasse à cette condition et par conséquent qui puisse servir à quelque chose, nous n'en avons pas encore. Devons-nous nous en plaindre? Ce serait oublier quel est le but poursuivi; ce n'est pas le mécanisme, le vrai, le seul but, c'est l'unité.

Nous devons donc borner notre ambition; ne cherchons pas à formuler une explication mécanique; contentons-nous de montrer que nous pourrions toujours en trouver une si nous le voulions. A cela, nous avons réussi; le principe de la conservation de l'énergie n'a reçu que des confirmations; un second principe est venu s'y joindre, celui de la moindre action, mis sous la forme qui convient à la Physique. Lui aussi a toujours été vérifié, au moins en ce qui concerne les phénomènes réversibles qui obéissent ainsi aux équations de Lagrange, c'est-à-dire aux lois les plus générales de la Mécanique.

Les phénomènes irréversibles sont beaucoup plus rebelles. Eux aussi cependant s'ordonnent et tendent à rentrer dans l'unité; la lumière qui les a éclairés nous est venue du principe de Carnot. Longtemps la Thermodynamique s'est confinée dans l'étude de la dilatation des corps et de leurs changements d'état. Depuis quelque temps, elle s'est enhardie et elle a considérablement élargi son domaine. Nous lui devons la théorie de la pile, celle des phénomènes thermo-électriques; il n'est pas dans toute la Physique de coin qu'elle n'ait exploré et elle s'est attaquée à la Chimie elle-même. Partout règnent les mêmes lois; partout, sous la diversité des apparences, on retrouve le principe de Carnot; partout aussi ce concept si prodigieusement abstrait de l'entropie, qui est aussi universel que celui de l'énergie et semble comme lui recouvrir une réalité. La chaleur rayonnante paraissait devoir lui échapper; on l'a vue récemment plier sous les mêmes lois.

Par là nous sont révélées des analogies nouvelles, qui souvent se poursuivent dans le détail; la résistance ohmique ressemble à la viscosité des liquides; l'hystérésis ressemblerait plutôt au frottement des solides. Dans tous les cas, le frottement paraît le type sur lequel se calquent les phénomènes irréversibles les plus divers, et cette parenté est réelle et profonde.

On a cherché aussi une explication mécanique proprement dite de ces phénomènes. Ils ne s'y prêtaient guère. Pour la trouver,

Digitized by Google

il a fallu supposer que l'irréversibilité n'est qu'une apparence, que les phénomènes élémentaires sont réversibles et obéissent aux lois connues de la Dynamique. Mais les éléments sont extrêmement nombreux et se mêlent de plus en plus, de sorte que pour nos yeux grossiers tout paraît tendre vers l'uniformité, c'est-à-dire que tout semble marcher dans le même sens, sans espoir de retour. L'irréversibilité apparente n'est ainsi qu'un effet de la loi des grands nombres. Seul un être dont les sens seraient infiniment subtils, comme le démon imaginaire de Maxwell, pourrait démêler cet écheveau inextricable et ramener le monde en arrière.

Cette conception, qui se rattache à la théorie cinétique des gaz, a coûté de grands efforts et a été en somme assez peu féconde; elle pourra le devenir. Ce n'est pas ici le lieu d'examiner si elle ne conduit pas à des contradictions et si elle est bien conforme à la véritable nature des choses.

Signalons toutefois les idées originales de M. Gouy sur le mouvement brownien. D'après ce savant, ce singulier mouvement échapperait au principe de Carnot. Les particules qu'il met en branle seraient plus petites que les mailles de cet écheveau si serré; elles seraient donc en mesure de les démêler et par là de faire marcher le monde à contre-courant. On croirait voir à l'œuvre le démon de Maxwell.

En résumé, les phénomènes anciennement connus se classent de mieux en mieux; mais des phénomènes nouveaux viennent réclamer leur place; la plupart d'entre eux, comme celui de Zeemann, l'ont trouvée tout de suite.

Mais nous avons les rayons cathodiques, les rayons X, ceux de l'uranium et du radium. Il y a là tout un monde que nul ne soupçonnait. Que d'hôtes inattendus il faut caser!

Personne ne peut encore prévoir la place qu'ils occuperont. Mais je ne crois pas qu'ils détruiront l'unité générale, je crois plutôt qu'ils la compléteront. D'une part, en effet, les radiations nouvelles semblent liées aux phénomènes de luminescence; non seulement elles excitent la fluorescence, mais elles prennent naissance quelquefois dans les mêmes conditions qu'elle.

Elles ne sont pas non plus sans parenté avec les causes qui font éclater l'étincelle sous l'action de la lumière ultra-violette.

Enfin, et surtout, on croit retrouver dans tous ces phénomènes

Digitized by Google

de véritables ions, animés, il est vrai, de vitesses incomparablement plus fortes que dans les électrolytes.

Tout cela est bien vague, mais tout cela se précisera.

La phosphorescence, l'action de la lumière sur l'étincelle, c'étaient là des cantons un peu isolés, et par suite un peu délaissés par les chercheurs. On peut espérer maintenant qu'on va construire une nouvelle ligne qui facilitera leurs communications avec la Science universelle.

Non seulement nous découvrons des phénomènes nouveaux, mais dans ceux que nous croyions connaître, se révèlent des aspects imprévus. Dans l'éther libre, les lois conservent leur majestueuse simplicité; mais la matière proprement dite semble de plus en plus complexe; tout ce qu'on en dit n'est jamais qu'approché et à chaque instant nos formules exigent de nouveaux termes.

Néanmoins les cadres ne sont pas rompus; les rapports que nous avions reconnus entre des objets que nous croyions simples, subsistent encore entre ces mêmes objets quand nous connaissons leur complexité, et c'est cela seul qui importe. Nos équations deviennent de plus en plus compliquées, c'est vrai, afin de serrer de plus près la complication de la nature; mais rien n'est changé aux relations qui permettent de déduire ces équations les unes des autres. En un mot, la *forme* de ces équations a résisté.

Prenons pour exemple les lois de la réflexion; Fresnel les avait établies par une théorie simple et séduisante que l'expérience semblait confirmer. Depuis, des recherches plus précises ont prouvé que cette vérification n'était qu'approximative; elles ont montré partout des traces de polarisation elliptique. Mais, grâce à l'appui que nous prêtait la première approximation, on a trouvé tout de suite la cause de ces anomalies, qui est la présence d'une couche de passage; et la théorie de Fresnel a subsisté dans ce qu'elle avait d'essentiel.

Seulement on ne peut s'empêcher de faire une réflexion: Tous ces rapports seraient demeurés inaperçus si l'on s'était douté d'abord de la complexité des objets qu'ils relient. Il y a longtemps qu'on l'a dit : Si Tycho avait eu des instruments dix fois plus précis, il n'y aurait jamais eu ni Képler, ni Newton, ni Astronomie. C'est un malheur pour une Science de prendre naissance trop tard, quand

Digitized by Google

les moyens d'observation sont devenus trop parfaits. C'est ce qui arrive aujourd'hui à la Physico-chimie; ses fondateurs sont gênés dans leurs aperçus par la troisième et la quatrième décimales; heureusement ce sont des hommes d'une foi robuste.

A mesure qu'on connaît mieux les propriétés de la matière, on y voit régner la continuité. Depuis les travaux d'Andrews et de Van der Waals, on se rend compte de la façon dont se fait le passage de l'état liquide à l'état gazeux et que ce passage n'est pas brusque. De même il n'y a pas un abîme entre les états liquide et solide et l'on remarquera que l'on trouve dans ce Volume à côté d'un Travail sur la rigidité des liquides, un Mémoire sur l'écoulement des solides.

A cette tendance la simplicité perd sans doute; tel phénomène était représenté par plusieurs droites, il faut raccorder ces droites par des courbes plus ou moins compliquées. En revanche l'unité y gagne beaucoup. Ces catégories tranchées reposaient l'esprit, mais elles ne le satisfaisaient pas.

Enfin les méthodes de la Physique ont envahi un domaine nouveau, celui de la Chimie; la Physico-chimie est née. Elle est encore bien jeune, mais on voit déjà qu'elle nous permettra de relier entre eux des phénomènes tels que l'électrolyse, l'osmose, les mouvements des ions.

De ce rapide exposé, que conclurons-nous ?

Tout compte fait, on s'est rapproché de l'unité; on n'a pas été aussi vite qu'on l'espérait il y a cinquante ans, on n'a pas toujours pris le chemin prévu; mais, en définitive, on a gagné beaucoup de terrain.

Digitized by Google

DE LA PRÉCISION

DANS LA

DÉTERMINATION DES LONGUEURS

EN MÉTROLOGIE,

PAR J.-RENÉ BENOÎT,

DIRECTEUR DU BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES.

A mesure que la Science avance et progresse, elle devient de plus en plus difficile et exigeante pour elle-même. Elle observe et fouille de plus près les phénomènes; elle perfectionne ses moyens; elle mesure avec une exactitude graduellement croissante. Une histoire des progrès de la précision ainsi obtenus, dans les divers ordres de mesures, ne serait peut-être pas sans intérêt, au début d'un Congrès où vont nous être apportés, sous la forme de nombreux et remarquables Rapports, les résultats à l'époque présente de cette recherche méticuleuse autant que passionnée de la vérité scientifique, dans les branches diverses de connaissances qui intéressent le physicien. Mais cette étude, envisagée dans son ensemble, embrasserait un cadre considérable, et m'eût souvent exposé, si j'avais eu l'idée de l'entreprendre, à sortir des limites de ma compétence. Je restreindrai donc le sujet, et je resterai dans le domaine qui m'est familier, en considérant exclusivement la précision en Métrologie; par ce mot j'entends cette partie de la science des mesures, qui s'applique spécialement aux déterminations des prototypes représentatifs des unités fondamentales de

Digitized by Google

dimension et de masse, des étalons de premier ordre qui en dérivent et sont employés dans les recherches expérimentales visant à une haute exactitude, ainsi qu'aux opérations de natures diverses qui en sont les corollaires obligés. Enfin, dans cette branche de nos connaissances, je limiterai encore la question en me bornant à m'occuper des mesures de longueur.

Remarquons du reste que les quantités qui font l'objet des études de la Métrologie constituent les éléments auxquels sont finalement réductibles toutes les quantités mesurables. Chargée de fournir aux différentes branches du savoir humain les bases fondamentales de toute mesure, la Métrologie doit logiquement les précéder et marcher sans cesse au premier rang dans le perfectionnement de ses instruments et de ses méthodes. S'il en est ainsi, croyons-nous, aujourd'hui, il n'en a pas toujours été de même, et il s'est produit quelquefois, à cet égard, des interversions fâcheuses. C'est ainsi, par exemple, qu'on a vu la Géodésie, pendant toute une période, faire des déterminations très soignées en appliquant des procédés très perfectionnés, mais en prenant pour points de départ des étalons insuffisamment vérifiés et connus, et aboutir ainsi à certaines anomalies qu'une étude plus complète de ces mêmes étalons devait faire ultérieurement disparaître.

L'histoire de la précision en Métrologie se lie naturellement à celle des prototypes ou des étalons fondamentaux eux-mêmes, ainsi qu'à celle des méthodes de mesure et des instruments qui, aux diverses époques, ont été employés pour les mettre en œuvre. Sans vouloir en faire ici un tableau complet, ni remonter trop loin dans le passé, j'en rappellerai quelques phases, en m'arrêtant un instant sur les périodes qui ont marqué un pas décisif. Je voudrais essayer ensuite de fixer quel est l'état de la question au moment où nous sommes parvenus.

France. — En France, l'étalon fondamental de longueur fut pendant longtemps la toise dite *Toise du Châtelet*. C'était une sorte de compas d'épaisseur, formé par une barre de fer, qui fut scellée en 1668 dans le mur extérieur du grand Châtelet, au pied de l'escalier; elle était terminée par deux saillies ou redans en

Digitized by Google

retour d'équerre, entre lesquels une toise devait entrer exactement. Construit grossièrement, exposé d'ailleurs à toutes les intempéries, inévitablement usé et détérioré par les contacts auxquels il devait être soumis, un tel étalon présentait évidemment bien peu de garanties, aussi bien pour la conservation de l'unité que pour l'exactitude de ses copies. Il servit pourtant à ajuster toutes les toises employées aux XVIIe et XVIIIe siècles dans les opérations géodésiques, et en particulier les deux toises célèbres connues sous le nom de *Toise du Pérou* et *Toise du Nord,* qui servirent aux mesures d'arc terrestre faites, de 1735 à 1737, sous l'équateur par Bouguer, La Condamine et Godin, et en Laponie par Maupertuis et Clairaut. La première de ces deux toises fut postérieurement, par une déclaration royale de 1766, substituée à la toise du Châtelet, reconnue enfin tout à fait insuffisante, et devint dès lors l'étalon légal des mesures de longueur en France.

Les documents que nous possédons sur les comparaisons qui furent faites entre ces deux toises, soit avant les expéditions du Pérou et de Laponie, soit après leur retour, donnent une idée du degré de précision qui était recherché à cette époque. « On y appliqua, à l'aide d'une loupe, dit l'astronome Lalande en rendant compte d'une comparaison faite en 1735, un compas à verge garni de deux pointes, méthode où, à la vérité, il pourrait bien se glisser $\frac{1}{25}$ de ligne d'erreur; elles (les toises) furent aussi ajustées l'une contre l'autre sur une table, et les deux faces de chaque extrémité, soit au tact, soit à la loupe, parurent d'une exacte continuité. »

Cette évaluation de l'exactitude atteinte alors dans les mesures est confirmée par une particularité de construction que présentait la Toise du Pérou (*fig.* 1). Chacune de ses extrémités se prolongeait, sur la moitié de la largeur de la règle, par un *talon* saillant,

Fig. 1.

Toise du Pérou. — *aa*. Toise à bouts; *bb*. Toise à points.

laissant ainsi sur l'autre moitié une sorte d'*entaille,* dont la surface de fond définissait, avec le fond de l'entaille semblable de

Digitized by Google

l'extrémité opposée, la longueur d'une toise *à bouts*. Sur le talon et dans le prolongement de cette surface on avait tracé un trait, et sur ce trait, à une petite distance, on avait marqué un point conique, dont le centre définissait de même, avec le centre du point de l'autre extrémité, une toise *à points*. On avait admis que ces deux toises, à bouts et à points, étaient identiquement égales, et qu'on pouvait se servir indifféremment de l'une ou de l'autre. Plus tard, des mesures exactes ont fait reconnaître qu'elles différaient de $\frac{1}{10}$ de millimètre environ. Une longueur équivalente au dixième de millimètre était donc considérée alors comme négligeable, ou difficilement déterminable, même dans les recherches scientifiques de l'ordre le plus élevé.

Nous voyons un progrès considérable s'accomplir, lorsque nous arrivons, avec la fin du même siècle, à l'époque de la création du Système métrique. Je ne m'étendrai pas sur l'histoire de cette période, qui est si parfaitement connue qu'elle est devenue classique aujourd'hui. Je rappellerai seulement le procédé qui fut employé dans les comparaisons faites, d'abord par Borda et Lavoisier, plus tard par la Commission générale des Poids et Mesures, pour fixer le rapport de la nouvelle unité à l'ancienne et établir l'étalon du *Mètre*. On employa pour ces mesures un *comparateur*, constitué par une grande barre de laiton, de 13 pieds de long, sur laquelle on plaçait successivement les deux règles à comparer. L'une des extrémités de ces règles était appuyée contre un petit cylindre formant butoir, solidement fixé près d'un des bouts de la barre. Contre l'autre extrémité, on amenait un petit chariot ou curseur, portant une réglette divisée en dix-millièmes de toise; cette échelle correspondait à un vernier tracé sur la barre et qui donnait le dixième de ces divisions, soit le cent-millième de toise. La différence des lectures de ce vernier, la réglette étant mise successivement en contact avec les deux règles à comparer, donnait, dans cette dernière unité, la différence de longueur cherchée.

« Dans toutes les comparaisons faites de cette manière, et par cinq à six personnes successivement, dit un Rapport présenté à la Commission générale des Poids et Mesures le 10 mai 1799, nous avons été toujours d'accord pour le cent-millième, et nous n'avons

Digitized by Google

jamais différé entre nous dans l'estime que de deux à trois millionièmes. Or, comme un cent-millième de toise ne répond qu'à un cent seizième environ de la ligne, ancienne division, il est probable que nos résultats ne s'écartent pas de la rigoureuse précision d'un deux-centième de la ligne, ce qui est insensible. »

On pourrait emprunter à l'Ouvrage de Delambre, qui a pour titre *Base du Système métrique décimal,* nombre de citations qui évaluent à peu près de la même manière l'approximation atteinte dans ces mesures et conduisent à une conclusion à peu près semblable. Il en résulte que la précision, comparée à ce qu'elle était un demi-siècle environ auparavant, était sensiblement décuplée.

Mais déjà on la considérait comme insuffisante, et la Commission qui, après la mort de Borda, acheva les travaux relatifs à l'exécution du mètre étalon définitif, s'était proposé d'atteindre le millième de ligne. Elle fit construire, dans ce but, un comparateur fondé sur un nouveau principe, qui consistait à multiplier les longueurs à évaluer par le moyen d'un levier coudé à branches très inégales. Nous manquons de documents sur l'emploi qui fut fait de cet instrument, qui ne donna peut-être pas tout ce qu'on en attendait. On a, en effet, à peu près renoncé aujourd'hui, dans la haute Métrologie, à ces procédés d'amplification mécanique, qui exposent aisément à des erreurs systématiques, rendant souvent illusoire leur précision apparente.

Les étalons et règles principales construits à cette époque présentaient, par rapport aux précédents, de notables améliorations. La principale consista dans le choix de la matière dont ils furent faits : au fer, facilement oxydable, on substitua le plus inaltérable des métaux, le platine, tel qu'on savait le préparer alors, c'est-à-dire obtenu en comprimant la mousse précipitée de ses dissolutions. Pour le mètre qui fut déposé aux Archives et devint le prototype du Système métrique, aussi bien que pour les copies qui en furent faites, on conserva la forme d'étalons *à bouts*. Les quatre grandes règles de deux toises, dites *de Borda,* qui servirent à mesurer les bases de la méridienne et à établir le passage de l'ancienne à la nouvelle unité, ainsi que celle qui fut employée dans la détermination de la longueur du pendule battant la seconde, étaient aussi

Digitized by Google

des règles à bouts; mais elles pouvaient être prolongées, à l'une de leurs extrémités, par une réglette divisée, glissant dans une coulisse et permettant d'établir le contact de l'une à l'autre sans risquer de les endommager. La longueur de la portée était mesurée par un vernier correspondant à la division de la réglette. En outre, en superposant une barre de laiton à la barre de platine et faisant ainsi de la règle son propre thermomètre, Lavoisier et Borda imaginaient le principe des mesures bimétalliques, qui a reçu depuis de nombreuses applications en Géodésie.

Angleterre. — Dès cette époque, cependant, un autre mode de définition des longueurs et une autre méthode pour les comparer faisaient leur apparition dans la Science. En 1798, à Londres, sir George Shuckburgh déterminait des étalons *à traits,* — c'est-à-dire des étalons dont la longueur est définie, non plus par la distance de leurs faces terminales, mais par la distance de deux traits gravés sur leur surface, — au moyen d'un comparateur optique construit par Troughton et composé de deux microscopes verticaux, déplaçables à volonté le long d'une barre métallique. L'un de ces microscopes portait un réticule fixe, l'autre un réticule qui pouvait être mû au moyen d'une vis de micromètre. La division de la tête de cette vis correspondait au dix-millième de pouce anglais (c'est-à-dire à 2,5 microns environ). Les réticules étaient formés de deux fils croisés à angle aigu. Cet appareil fut apporté en France en 1802, et servit à établir pour la première fois une relation entre le Système métrique et le Système des mesures britanniques. A cet effet, un étalon anglais, apporté en même temps, fut comparé à deux étalons français, l'un en platine, l'autre en fer. Pour faire cette comparaison entre deux choses hétérogènes, un étalon à traits et un étalon à bouts, on employa l'artifice suivant : Une petite pièce auxiliaire, portant un trait, était d'abord appuyée contre un butoir fixe, et le premier microscope du comparateur ajusté de manière à superposer son réticule à l'image du trait. La pièce était ensuite enlevée, le mètre à déterminer mis à sa place touchant par l'un de ses bouts au même butoir, la même pièce reportée contre son autre bout, et le réticule du deuxième microscope *pointé* sur le trait. La valeur qui se déduit de ces mesures, après réductions, pour le Yard, unité

Digitized by Google

du Système britannique en fonction du Mètre, différait d'environ deux centièmes de millimetre de celle que des expériences ultérieures ont fixée plus exactement.

Les méthodes appliquées dans les opérations dont je viens de parler étaient, en principe, celles qui sont encore aujourd'hui mises en œuvre dans les déterminations de la même nature; le comparateur de Troughton peut se reconnaître, dans ses caractères essentiels, dans nos comparateurs modernes. Mais bien des progrès, bien des perfectionnements devaient se produire à la fois dans les étalons, dans l'appareil de comparaison, et dans la manière d'opérer, avant qu'on pût parler des précisions, de cinquante à cent fois supérieures, que nous demandons à nos mesures actuelles. Déjà, cependant, à cette époque et avec les moyens dont on disposait, il paraît certain qu'on eût pu garantir une exactitude sensiblement plus grande, si l'on avait apporté plus d'attention aux effets de la température. Bien que l'on connût parfaitement l'influence de la chaleur sur les métaux et que des coefficients de dilatation eussent été déjà passablement déterminés, il ne semble pas qu'on attachât une importance suffisante aux perturbations que cet élément peut introduire dans les expériences, et à la lenteur avec laquelle ces perturbations disparaissent une fois qu'elles ont été produites. Les observations étaient faites très peu de temps après qu'on avait manié les règles ou les microscopes; aucune précaution n'était prise pour se mettre à l'abri du rayonnement ou de l'influence de l'observateur, non plus que pour maintenir la température constante et uniforme. Quelques années plus tard, Kater, dans le Mémoire consacré à ses célèbres expériences sur le pendule réversible, signalait cette cause d'incorrection dans les mesures de Shuckburgh. A son tour, il employait un appareil semblable et des méthodes analogues, et, par des séries de comparaisons répétées à plusieurs jours d'intervalle, il mesurait la distance des arêtes des couteaux de son pendule avec des erreurs, qui, en tant qu'erreurs purement accidentelles, ne dépassaient pas un dix-millième de pouce, c'est-à-dire deux microns. Il faisait une nouvelle détermination du rapport des unités métrique et britannique, et comparait un certain nombre d'étalons anglais, avec une exactitude apparente à peu près

Digitized by Google

du même ordre; apparente en effet, car des vérifications ultérieures devaient bientôt la démentir, et montrer que des incertitudes notablement plus grandes provenaient de causes systématiques mal connues ou mal éliminées. C'est à atténuer ou à faire disparaître autant que possible l'influence de ces causes que les progrès de la Métrologie devaient dorénavant s'appliquer.

Quelques années plus tard, en 1826, le même Kater découvrait l'une de ces causes, dont l'influence était restée complètement insoupçonnée jusqu'alors : il reconnaissait que la longueur définie par la distance de deux traits marqués sur la surface supérieure d'une barre d'une certaine épaisseur dépend, à un degré relativement considérable, des flexions, même très petites, que peut imprimer à cette barre le banc sur lequel elle est posée, et par conséquent varie avec le mode de support. Pour échapper à cette difficulté, il imaginait de constituer un étalon par une règle très mince supportée par une règle très forte. Nous verrons bientôt qu'une autre solution, plus simple et plus parfaite en même temps, a prévalu.

Cependant l'avancement progressif des relevés géographiques dans le royaume d'Angleterre faisait sentir de plus en plus la nécessité d'asseoir les résultats obtenus sur des bases mieux définies que par le passé. De nouvelles règles avaient été construites; et, en 1834, une série de comparaisons étendues fut faite entre ces règles et un certain nombre de règles anciennes. Baily, qui dirigeait ces opérations, en rendit compte dans un Rapport (*Report on the new Standard scale of the Royal Astronomical Society*), qui fut publié seulement en 1836, et dans lequel, après avoir fait un historique détaillé de la question des unités de mesures britanniques jusqu'à cette époque, il analysait avec une remarquable sagacité les causes d'erreurs et les conditions à satisfaire, et donnait des instructions qui, sur bien des points, peuvent servir de guide aux métrologistes de nos jours. Il critiquait avec raison le mode de construction d'un étalon qui consiste à le former de deux bandes de métaux différents fixées ou soudées l'une sur l'autre, aussi bien que les procédés mis alors en usage pour tracer les divisions; il montrait l'influence

Digitized by Google

d'une courbure latérale, il étudiait le mode de support, constatait l'effet des frottements qui peuvent gêner la liberté des expansions ou contractions de la règle, et concluait à porter celle-ci sur deux rouleaux lui laissant une parfaite mobilité; il analysait les erreurs introduites par une connaissance imparfaite des coefficients de dilatation, et celles qui s'accumulent lorsqu'une relation ne peut s'établir qu'en faisant intervenir une série d'intermédiaires; enfin, pour la première fois, il mettait en évidence et nommait l'*équation personnelle,* analogue à celle déjà connue en Astronomie, et qui consiste dans cette propension qu'a chaque observateur à apprécier d'une certaine manière, différente des autres, la position de l'axe d'un trait ou du centre d'un point, lorsqu'il y superpose le fil d'un réticule.

Dans ce même Rapport, Baily donnait la description, avec figures, du nouvel appareil qui avait été construit pour ces comparaisons. C'était toujours le même principe. Mais les deux microscopes étaient munis chacun de son micromètre; ils avaient un objectif achromatique, « ce qui, dit l'auteur, est une grande amélioration et ajoute de la clarté et de la netteté à l'image »; le grossissement était de 27 fois. A une charpente, indépendante des supports des microscopes, étaient fixés deux bancs parallèles sur lesquels se plaçaient les règles à comparer. Cette partie de l'instrument pouvait être déplacée, en la faisant glisser sur la table qui portait le tout, au moyen de deux poignées, de manière à amener les règles sous les microscopes, sans être obligé de les toucher avec les mains, comme on l'avait fait jusqu'alors. Des vis, agissant sur les bancs, permettaient l'ajustement aux foyers. Il y avait donc, dans ces diverses dispositions, de notables perfectionnements; mais le tout était trop faible et léger, et garantissait peu de stabilité. En outre, on avait jugé inutile d'introduire quelque protection relativement à la constance ou à l'uniformité de la température, que l'on mesurait par quelques thermomètres placés sur les règles.

Parmi les règles qui entrèrent dans ces comparaisons se trouvait un étalon ancien (construit par Bird en 1760), qui, dix ans auparavant, avait été, par un acte du Parlement de juin 1824, déclaré l'étalon légal officiel des mesures de longueur anglaises, sous le nom de *Imperial Standard Yard.* Il ne devait pas y survivre

Digitized by Google

longtemps. L'année n'était pas finie qu'il fut détruit, en même temps que l'étalon de poids et quelques copies, dans le grand incendie qui dévora, en octobre 1834, les palais du Parlement. On le retrouva, mais complètement détérioré et dans le plus mauvais état. Si nous nous en rapportons à Baily, cette perte était un médiocre malheur. La longueur de l'unité y était définie par deux trous marqués sur des chevilles en or incrustées près des extrémités. Ces trous avaient été sans doute, à l'origine, des points petits et nets; mais, après de nombreux contacts, opérés selon toute apparence sans aucun soin ni précaution avec les pointes de compas à verge de construction grossière, ils s'étaient élargis; leurs bords s'étaient irrégulièrement déchiquetés, et la position de leurs centres primitifs ne pouvait plus être appréciée avec exactitude. « Jamais probablement, dit Baily, il n'y a eu une mesure aussi complètement impropre à remplir le rôle d'un étalon précis, et certainement, à un point de vue scientifique, sa perte n'est pas regrettable.... On pourra toujours se demander avec étonnement comment la législation de notre époque, où l'art de la construction des instruments de mathématiques est arrivé à un tel degré de perfection, a pu sanctionner l'adoption d'une mesure aussi imparfaite et aussi mal définie comme étalon.... Il semble que le Gouvernement n'ait été attentif, dans ces circonstances, qu'aux intérêts des marchands et commerçants, pour l'usage desquels des mesures grossières de ce genre sont amplement suffisantes, et ait dédaigné les besoins plus raffinés des hommes de science, qui exigent souvent le plus haut degré d'exactitude et d'uniformité. »

On le voit, Baily n'est pas bien loin de se réjouir du malheur arrivé à l'étalon fondamental des mesures de son pays. Nous pouvons franchir le pas avec moins de scrupule et nous féliciter sans réserve (en ce qui concerne cet étalon) d'un accident qui devait avoir bientôt pour conséquence l'exécution d'une œuvre scientifique de tout premier ordre, et l'introduction de nouveaux et importants progrès dans la Métrologie.

Une Commission désignée par le Gouvernement anglais en 1838, confirmée dans ses attributions et complétée en 1843, fut chargée de procéder à la reconstitution des étalons fondamentaux des Poids et Mesures du Royaume. Baily et après sa mort Sheepshanks firent tous les travaux relatifs à l'unité de longueur. La Commis-

Digitized by Google

sion donna ses conclusions et ses résultats dans un Rapport au Gouvernement, en mars 1854, et, Sheepshanks étant mort l'année suivante, le détail des opérations fut publié par Airy dans un Mémoire inséré aux *Philosophical Transactions* en 1857. Je ne puis en faire ici qu'un court résumé.

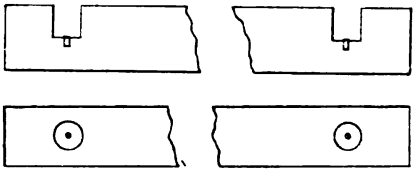
La Commission repoussait tout d'abord, contrairement à une disposition de la loi de 1824, l'idée de retrouver l'unité perdue en s'appuyant sur sa relation avec la longueur du pendule battant la seconde, telle qu'elle avait été déterminée par des expériences, dans lesquelles une critique sévère et des vérifications ultérieures avaient découvert déjà de nombreuses sources d'erreurs ou d'incertitudes. Elle décidait de dériver le nouvel étalon de quelques règles anciennes, qui avaient été comparées antérieurement à l'*Imperial Yard* disparu, en choisissant, après un minutieux examen, celles qui lui paraissaient mériter le plus de confiance, et en se contentant, faute de pouvoir mieux faire, de l'approximation que l'on pouvait raisonnablement attendre de l'emploi de tels intermédiaires. Pour la matière, elle rejetait le fer et l'acier, à cause de leur facile oxydabilité; le platine, parce qu'il est mou et lourd, peut-être aussi rare et coûteux; et elle choisissait, après de nombreux essais sur divers alliages, un bronze dur, élastique, peu altérable, composé de 16 parties de cuivre pour $2\frac{1}{2}$ d'étain et 1 de zinc. La forme adoptée pour le nouvel étalon à construire et ses copies était celle d'une forte barre, à section carrée, de 1 pouce de côté. La Commission se prononçait en faveur de l'étalon *à traits*. Pour supprimer l'influence des flexions découverte par Kater, elle mettait à nu l'*axe neutre* ou axe des fibres invariables (coïncidant, dans ce cas, avec l'axe géométrique de la règle), en creusant à l'endroit voulu, près de chaque extrémité, une sorte de puits jusqu'à moitié hauteur de la section, et traçant les traits limitatifs sur une petite cheville d'or incrustée dans le fond de ce puits (*fig.* 2). En même temps, elle apportait un soin inconnu jusque-là dans la construction et l'étude des thermomètres, et l'évaluation des températures. Enfin elle procédait aux mesures de dilatation et à des comparaisons très étendues entre les règles construites.

Pour exécuter ce travail, la Commission avait fait construire un comparateur, dont les deux microscopes à micromètre étaient fixés

Digitized by Google

à de fortes pierres appuyées sur une solide fondation; les règles à comparer y étaient enfermées dans une boîte à double paroi dont l'enveloppe extérieure était remplie d'eau. Cette boîte était montée sur un chariot porté par trois galets, permettant de la déplacer transversalement avec facilité et sans secousses. Des ajustements étaient ménagés pour amener les règles en position et les mettre au point sous les microscopes.

Fig. 2.



Yard étalon, plan et coupe.

La Commission anglaise mit ainsi au jour une quarantaine d'étalons, soigneusement étudiés et comparés entre eux. Elle en choisit un, qu'elle proposa comme étalon fondamental, et qui devint, en effet, légalement le nouvel *Imperial Standard Yard* par un acte du Parlement du 30 juillet 1855. Quelques autres furent conservés comme *témoins;* et le plus grand nombre fut ensuite distribué entre divers observatoires ou établissements publics, ou largement répandu parmi les Gouvernements des autres pays, sur toute l'étendue du globe civilisé.

Ces quelques mots ne donnent qu'une idée très imparfaite de ce travail, dont le complet achèvement ne demanda pas moins de dix-sept années d'études théoriques, de recherches expérimentales et de mesures précises, et qui peut encore, sous plus d'un rapport, nous fournir un modèle à imiter. Ses résultats ont malheureusement perdu une certaine partie de leur valeur absolue, par suite de deux circonstances. En premier lieu, la résolution de fixer la température *normale* de l'étalon à 62°F. (16°$\frac{2}{3}$C.), résolution inspirée sans doute par le désir de ne rien changer à de vieilles traditions, et par des considérations de commodité pratique qui n'ont plus pour nous aucune importance, cette réso-

Digitized by Google

lution, dis-je, devait inévitablement, en liant la définition même de l'unité à une mesure thermométrique, introduire dans cette définition un certain degré de vague et d'imprécision. On ignorait alors que la définition d'une échelle thermométrique « par la dilatation du mercure dans le verre » n'est point suffisante et conduit à autant d'échelles différentes qu'il existe de sortes de verre; on ignorait également les lois des variations des thermomètres et les méthodes propres à en tenir compte et à en éliminer les effets. En deuxième lieu, il paraît certain que, malgré l'extrême souci qui hanta constamment la Commission de construire ses règles d'une matière stable et exempte de toute variabilité avec le temps, malgré les efforts qu'elle fit pour tâcher de leur garantir cette qualité, elle n'y put réussir qu'imparfaitement. Si l'on met en regard avec les comparaisons de Sheepshanks celles qui ont été faites depuis en Angleterre, aux États-Unis et en France, sur un certain nombre de ces étalons, il est difficile d'échapper à la conviction qu'ils ont changé, depuis l'origine, de quantités sensibles. Pour cette double raison, il nous serait impossible de garantir que la relation qui a été déterminée récemment, au Bureau international des Poids et Mesures, entre le Mètre et l'Imperial Standard Yard dans son état actuel, corresponde à la valeur primitive de l'unité du Système britannique, jusqu'au degré d'approximation avec lequel la Commission anglaise s'était proposé et s'était flattée de fixer cette unité.

Russie. — Pendant ce temps, d'autres nations s'occupaient également à essayer de mettre un peu d'ordre dans le chaos de leurs poids et mesures et d'en fixer aussi bien que possible les unités principales. En Russie, le Gouvernement avait, dès 1833, chargé de cette tâche une Commission, des travaux de laquelle Kupffer rendit compte dans un Ouvrage important publié en 1841. L'unité russe était légalement la *sagène,* égale par définition à sept pieds anglais; mais elle n'était représentée par aucun étalon authentique et vérifié. On construisit une sagène-étalon en fer, de longueur exacte, qui fut reliée aux mesures anglaises par l'intermédiaire d'un yard fourni par Kater; ainsi qu'une sagène témoin, dite *sagène normale,* dont la disposition, assez singulière et compliquée, ne comportait pas moins de six règles de platine et de six règles de

Digitized by Google

laiton associées en groupe. Pour l'exécution et l'étude de ces règles, on avait monté divers appareils, entre autres un grand comparateur, analogue à ceux dont j'ai déjà parlé, mais muni de quatre microscopes à micromètre; au réticule à deux fils croisés était substitué le réticule à deux fils parallèles. A chacun des microscopes était adapté un tracelet pour permettre d'exécuter des copies.

Ces divers dispositifs, inférieurs, sans aucun doute, à ceux dont la Commission anglaise devait se servir un peu plus tard, représentaient pourtant des progrès sensibles sur ce qui avait été fait jusqu'à ce moment. Tous les étalons étaient à traits.

Allemagne. — Cependant l'étalon à bouts n'était pas abandonné. En 1823, Bessel avait fait construire par Fortin une copie de la Toise du Pérou, qui était une simple règle plate de fer terminée par des surfaces sensiblement planes et perpendiculaires à sa longueur. Bessel, semble-t-il, nourrissait, à l'égard des règles à traits, quelques préventions, qui lui avaient été inspirées par les observations de Kater sur l'influence des courbures et sur l'influence de l'équation personnelle de chaque observateur, double influence qu'il est si aisé de faire disparaître dans des étalons convenablement construits. La forme à bouts s'adaptait mieux d'ailleurs aux expériences que Bessel avait en vue, et dont l'objet devait être la détermination de la longueur du pendule battant la seconde à Kœnigsberg. Cette même règle lui servit, en 1835, à ajuster un nouvel étalon pour le royaume de Prusse, étalon qui était encore une règle à bouts, en acier, mais dont les extrémités étaient formées par des pièces de saphir inscrustées dans le métal.

La toise de Kœnigsberg devait prendre plus tard une importance particulière dans l'histoire de la Géodésie, parce qu'elle devait devenir, d'une façon plus ou moins directe, la base adoptée comme point de départ pour une grande partie des triangulations européennes faites pendant le XIXe siècle.

Extension du Système métrique. — C'est vers cette époque que, en France, le Système métrique, après avoir rencontré dans son développement bien des résistances et couru plus d'un danger, devenait enfin obligatoire, par une loi du 4 juillet 1837, bientôt

Digitized by Google

suivie d'une série d'ordonnances, de décrets et d'instructions ayant pour objet l'organisation du service des Poids et Mesures. En même temps, le Gouvernement français se préoccupait d'entrer en relation avec les autres Gouvernements pour propager le Système métrique chez tous les peuples, conformément au vœu et à l'espoir de ses fondateurs, et pour le plus grand avantage de tout le monde civilisé. Il n'entre nullement dans le plan de cette Note de faire l'histoire de cette extension progressive, ni de rappeler les manifestations d'opinion qui, à diverses reprises, se sont produites tant en France qu'à l'étranger, ont contribué à en accélérer la marche, et ont peu à peu amené un certain nombre d'États à adopter le Système métrique, soit facultativement, soit obligatoirement. J'indiquerai seulement que le service des Poids et Mesures de France, centralisé dès lors au Conservatoire des Arts et Métiers, perfectionna son outillage, et fit en particulier construire par Gambey un comparateur à mouvement longitudinal, avec microscope et tracelet, pour la comparaison des mètres à bouts et des mètres à traits, lequel servit à vérifier un assez grand nombre d'étalons qui furent distribués en divers pays. Ces opérations, toutefois, faites essentiellement dans le but de favoriser le développement du Système métrique, à un point de vue plutôt industriel et commercial qu'à un point de vue rigoureusement scientifique, ne marquent pas de progrès sensible dans la Métrologie, et il n'y a pas lieu de s'y arrêter. Il faut cependant accorder une mention spéciale aux déterminations que fit, en 1859 et 1863, une Commission composée de Regnault, Le Verrier, Morin et Brix sur les étalons métriques en platine que le Gouvernement prussien possédait depuis 1867, et pour lesquels les anciennes vérifications d'Arago et de Humboldt étaient reconnues insuffisantes. Ces déterminations étaient le préliminaire de l'introduction du Système métrique en Allemagne, qui eut lieu en 1868. Je citerai également, comme ayant été faites en vue d'une application plus exclusivement scientifique, les opérations exécutées en 1866, au Conservatoire des Arts et Métiers, par Tresca et Perrier, pour étalonner les verges, laiton et acier, de l'appareil bimétallique à traits que Porro avait construit quelques années auparavant pour le Dépôt de la Guerre, et qui devait immédiatement après servir à la mesure des deux bases de contrôle de la triangulation algérienne.

Digitized by Google

Mesures géodésiques. — La science géographique, comme je l'ai déjà dit, et surtout sa partie la plus élevée, la Géodésie, avait du reste depuis longtemps exercé une heureuse influence sur le développement de la Métrologie. La Géodésie, mettant en œuvre les méthodes d'observation et de calcul les plus rigoureuses et les perfectionnant sans cesse, ne pouvait cependant en tirer un parti définitif sans demander à la Métrologie les points de départ fondamentaux de toutes ses mesures. Elle était l'aiguillon qui forçait cette dernière à avancer; à certains moments, on l'a vue la précéder. D'immenses travaux étaient exécutés pour déterminer la forme et les dimensions de la terre; tous les pays civilisés se couvraient de vastes triangulations, appuyées sur des bases mesurées en divers points, avec des instruments variés, et rapportées à des étalons divers. Les instruments de mesure, progressivement améliorés, devenaient des appareils de haute précision, de véritables comparateurs transportables, munis de tous les organes nécessaires pour assurer aux mesures faites sur le terrain une exactitude comparable, ou peu s'en faut, à celle que l'on peut atteindre dans un laboratoire. Le dernier type et le plus perfectionné était l'appareil de bases, à règles bimétalliques, platine et laiton, qui fut construit en 1855 par la maison Brunner pour la Commission de la Carte d'Espagne, qui fut étalonné l'année suivante par comparaison avec le module de Borda, et dont depuis d'autres exemplaires ont été réalisés par les mêmes artistes pour les Services géographiques de France, d'Allemagne et d'Égypte.

Convention du Mètre. — Pour utiliser cette masse de documents récoltés ainsi sur tous les points du globe qui nous porte, pour en discuter les résultats et en tirer des conclusions, il fallait avant tout se mettre d'accord sur les unités en fonction desquelles ils étaient exprimés. Clarke avait fait en 1864 et 1865, dans son laboratoire de Southampton, à l'*Ordnance survey Office,* une série considérable de comparaisons entre un certain nombre d'étalons et de règles géodésiques appartenant aux systèmes de la Toise, du Yard et du Mètre. Mais on jugeait déjà que ces efforts partiels et locaux étaient insuffisants. En 1867, la Conférence géodésique internationale, réunie à Berlin, émit le vœu que, dans l'intérêt de la Science en général et de la Géodésie en particulier, un système unique de

Digitized by Google

poids et mesures, avec subdivisions décimales, fût adopté en Europe; que le système choisi fût le Système métrique; qu'un nouveau *mètre prototype européen,* de longueur égale à celle du mètre des Archives de France, fût construit, ainsi que des copies en nombre suffisant pour être distribuées aux différents pays, par les soins d'un Comité dans lequel les États intéressés seraient représentés; enfin qu'il fût créé un Bureau international des Poids et Mesures. C'était indiquer les premières bases de l'entente qui devait se manifester bientôt après par la réunion de la *Commission internationale du Mètre,* dont la première session eut lieu en 1870, et qui devait aboutir un peu plus tard à l'organisation actuelle du Service international des Poids et Mesures, telle qu'elle a été créée par la *Convention diplomatique du Mètre,* signée le 20 mai 1875 par les représentants de dix-huit États; ce nombre a été porté depuis à vingt-deux par des adhésions successives.

L'œuvre dont le premier programme, singulièrement élargi ensuite, avait été esquissé par la Conférence géodésique de 1867, s'est accomplie depuis cette époque. Les prototypes internationaux, non seulement de longueur, mais aussi de masse, ont vu le jour. Des copies en nombre considérable, vérifiées avec le plus grand soin, par les méthodes et au moyen des instruments les plus perfectionnés que la science et l'art de la construction puissent mettre aujourd'hui à notre disposition, ont été distribuées aux Gouvernements signataires de la Convention pour devenir leurs prototypes nationaux. D'autres copies, aussi bien déterminées, ont été largement répandues parmi les institutions publiques, les sociétés scientifiques, les observatoires, les laboratoires, chez les savants ou chez les constructeurs de tous les pays. Les règles géodésiques des appareils de base appartenant aux Services géographiques de France, d'Allemagne, d'Autriche, d'Espagne, de Russie, de Suède, de Norvège, de la République Argentine, de la colonie du Cap, ont été comparées et rapportées au prototype fondamental. Les relations entre l'unité du Système métrique et les unités d'anciens systèmes, tel que celui de la Toise, ou ceux de systèmes encore actuellement en usage dans certains pays, tels que celui du Yard, ont été établies avec plus d'exactitude. En même temps, on étudiait, ou soumettait à une minutieuse revision diverses questions annexes, telles les questions thermométriques,

Digitized by Google

par exemple, qu'il serait abusif de qualifier d'accessoires, tant elles interviennent directement et à tout moment dans le travail du métrologiste. Je n'ai pas à m'étendre ici sur cette phase récente de l'histoire du Système métrique et de la Métrologie en général. Notre collègue M. Guillaume s'est chargé de faire connaître au Congrès celles des résolutions prises, soit par la Commission du Mètre, soit par le Comité international des Poids et Mesures, qui sont d'un intérêt général pour la Science. De ces résolutions, et des suites qui leur ont été données, je ne retiendrai ici que ce qui intéresse immédiatement mon sujet, c'est-à-dire ce qui se rapporte au perfectionnement des étalons de premier ordre et aux progrès des méthodes et des instruments de mesure.

Prototypes métriques. — La Commission avait décidé de prendre pour point de départ, dans l'établissement des nouveaux prototypes internationaux, les anciens étalons des Archives de France, dans leur état actuel. On conservait donc sagement les anciennes unités, de manière à ne produire aucune scission, aucun saut systématique entre les mesures qui leur avaient été rapportées jusqu'à ce moment et les mesures à venir. Mais il s'agissait de donner à ces unités des représentants matériels nouveaux, dans lesquels, en mettant à profit l'expérience acquise pendant un siècle, on s'efforcerait de réunir, au plus haut degré possible, les conditions essentielles qu'on doit exiger des étalons fondamentaux appelés à fixer les valeurs de tous les autres, et à donner dans tous les domaines les bases exactes de toute mesure. Ces conditions peuvent se ramener à deux ordres d'idées : premièrement l'inaltérabilité, l'invariabilité avec le temps; deuxièmement des dispositions propres à assurer, dans la définition de ces prototypes, et à permettre dans les déterminations auxquelles ils doivent servir de point de départ, la plus haute précision réalisable, de manière à satisfaire aux plus sévères exigences de la Science et des arts techniques.

Conformément à la proposition que fit Sainte-Claire Deville, comme conséquence de ses beaux travaux sur le platine et les métaux de la mine de platine, on adopta pour la matière des nouveaux prototypes un alliage de platine et d'iridium, à 10 pour 100 d'iridium, alliage possédant une inaltérabilité absolue, une grande dureté, un coefficient d'élasticité élevé, un coefficient de dilata-

Digitized by Google

tion faible, susceptible de fournir de bonnes surfaces et de recevoir un beau poli. On prépara des barres de ce métal, qui durent subir une série d'essais physiques et mécaniques, furent chauffées et refroidies à plusieurs reprises, tantôt lentement, tantôt brusquement, soumises à l'action de chocs répétés ou de vibrations continues pendant plusieurs heures; elles y résistèrent sans présenter aucune trace de changement.

Pour la création des nouveaux prototypes de l'unité de longueur, la Commission se prononça sans hésiter en faveur de l'étalon à traits.

Les conditions essentielles auxquelles on se proposait de satisfaire étaient les deux suivantes : donner aux règles une rigidité aussi grande que possible, tout en y employant une quantité de matière assez modérée pour ne pas entraîner, étant donnée la valeur du platine et de l'iridium, un prix exorbitant et presque prohibitif; et secondement placer les traits dans le plan des fibres neutres. H. Tresca fit une étude complète de la question, et en présenta les conclusions à la Commission internationale dans un Rapport dont j'extrairai quelques passages :

On sait, disait-il, pour ne parler d'abord que de la flexion que peut éprouver la règle entre les points sur lesquels elle serait portée, que la seule longueur qui ne change pas sensiblement est celle qui serait tracée dans le plan parallèle aux supports et passant par les centres de gravité de toutes les sections transversales. En dehors de ce plan, toute ligne longitudinale convexe est allongée, toute ligne concave est raccourcie; et cela d'autant plus, de part et d'autre, que la flèche est plus grande et que les faces extérieures sont plus éloignées du plan des fibres moyennes.

Pour éviter cette influence, qui est loin d'être à négliger, on a eu recours, pour un certain nombre d'étalons, à différentes dispositions qui permettent de placer les traits qui définissent leur longueur dans le plan moyen. Tantôt on creuse des puits jusqu'au milieu de l'épaisseur de la règle, et c'est au fond de ces puits que la longueur se trouve définie par les traits; tantôt on réduit les extrémités tout entières à la moitié de leur section normale, en conservant ainsi des talons d'une hauteur moitié moindre, et qui reçoivent également les traits qui définissent la mesure.

Dans l'un et l'autre cas, on met à nu une petite partie du plan moyen de la règle, de manière à éviter l'influence de son épaisseur plus ou moins grande.

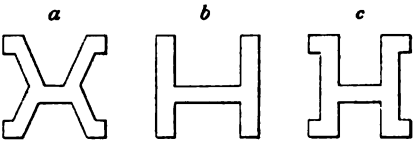
Nous avons pensé que cette altération partielle de la section transversale de la règle, dans une partie plus ou moins grande de sa longueur, n'était

Digitized by Google

pas sans inconvénient au point de vue de l'interruption qui en résultait pour certaines files longitudinales de molécules, et nous avons cherché à résoudre le problème, en nous assujettissant à laisser apparaître, sur toute sa longueur, une partie du plan moyen assez large pour que les traits terminaux puissent être tracés sur ce plan, à peu de distance de ses extrémités. Cela revient, en définitive, à employer une forme exactement prismatique, dont la section droite est disposée de telle façon que le plan horizontal, qui contient le centre de gravité, forme une sorte de tablette, accessible aux outils traceurs et aux visées des microscopes.

Tresca montrait ensuite que le tracé sur le plan des fibres neutres, nécessaire pour rendre la longueur de l'étalon indépendante des effets de la pesanteur, n'est pas moins efficace si l'on considère les déformations qui peuvent résulter d'inégales répartitions dans la température, ou encore des frottements qui peuvent se produire entre la règle et son support. Après avoir étudié un certain nombre de sections satisfaisant plus ou moins parfaitement aux conditions indiquées, il proposait le profil, dit en X avec talons, qui est représenté dans la *fig.* 3*a*, et qui fut

Fig. 3.



Profils mettant à découvert le plan des fibres neutres.

adopté. Ce profil est compris dans un carré de 20^{mm} de côté, avec nervures d'une épaisseur constante de 3^{mm}, mesurée suivant la direction horizontale, à l'exception des jambages inférieurs, qui ont subi un léger amincissement, afin de ramener le centre de gravité, par raison de symétrie, au milieu de la hauteur. C'est sur la surface supérieure du jambage transversal que doivent être gravés les traits limitatifs.

Cette forme satisfaisait donc rigoureusement à la condition du plan neutre. Pour montrer quels étaient ses avantages au point de vue de la rigidité du solide obtenu, il ne sera peut-être pas sans intérêt de reproduire quelques chiffres. L'aire transversale S du profil du Mètre des Archives étant représentée par 1, l'aire du nouveau prototype était égale à 1,509; la quantité de matière employée était donc augmentée très sensiblement d'un tiers. Avec

Digitized by Google

cet accroissement, qui n'avait rien d'exorbitant, le moment d'inertie I de la section par rapport à l'axe neutre, lequel mesure la résistance de la règle à la déformation sous l'action d'efforts extérieurs, devenait 39 fois plus grand. Le coefficient de raideur, c'est-à-dire le rapport $\frac{I}{S}$ de ce moment d'inertie à l'aire de la section, rapport dont l'inverse mesure la déformation de la règle appuyée sur deux supports sous l'action de son propre poids, devenait 26 fois plus grand. Si ces deux supports étaient placés aux points correspondants à la flexion minima (1), la flèche maxima entre les points d'appui était d'à peu près 8μ; la dénivellation totale entre les points extrêmes et le point milieu était inférieure à 4μ. Le raccourcissement de la fibre neutre, c'est-à-dire la différence entre la longueur de cette fibre et la longueur de sa projection horizontale, lorsque, dans cette même position des supports, elle est fléchie par l'action de la pesanteur, était de $0^{\mu},0004$ environ, quantité calculable, mais impossible à mesurer par aucun moyen. Enfin, pour faire voir quelle est l'importance d'une telle disposition, j'ajouterai que, tandis qu'un déplacement des supports entre les limites extrêmes possibles, c'est-à-dire depuis les extrémités de la règle jusqu'à son milieu, fait varier la longueur du plan neutre de $0^{\mu},6$, ce même déplacement fait varier la longueur de la surface supérieure des nervures latérales (ou la distance de deux traits qui seraient tracés près des bouts de cette surface) de 40μ environ, quantité 70 fois plus grande et 150 ou 200 fois supérieure aux limites d'incertitude que l'on peut se flatter de ne pas dépasser dans les déterminations de ces longueurs. Ces chiffres ont été vérifiés par l'expérience.

La forme proposée par Tresca, et adoptée par la Commission internationale, satisfait donc d'une manière remarquable aux conditions qu'on s'était imposées. Ajoutons que le plan neutre mis à découvert dans toute la longueur permet, si l'on veut, de tracer une échelle entière, par exemple un mètre subdivisé en millimètres. Sur les prototypes, cependant, on n'a marqué que les traits limitatifs du mètre, en encadrant seulement chacun d'eux

(1) C'est-à-dire, ainsi que Bessel l'a indiqué le premier, en des points situés symétriquement, à une distance égale à 0,5594 de la longueur de la règle.

Digitized by Google

entre deux autres traits à un demi-millimètre de distance; l'ensemble de ces deux traits auxiliaires donne à chaque bout de la règle un étalon du millimètre, qui, une fois sa valeur déterminée, peut servir à faire la *tare* exacte des micromètres employés dans les comparaisons. L'ensemble des trois traits est recoupé par deux lignes longitudinales, distantes de deux dixièmes de millimètre, qui marquent l'axe de la règle; c'est la partie des traits transversaux comprise entre ces deux lignes qui seule définit la longueur et est employée aux mesures. La portion de surface du jambage horizontal sur laquelle sont tracés ces traits a été polie aussi parfaitement que possible; on a reconnu, en effet, après des essais comparatifs, que cette condition est indispensable pour permettre d'obtenir des traits fins et à bords nettement limités, capables de définir des longueurs avec le maximum de précision.

Les prototypes ainsi construits devaient répondre à un but tout spécial; ils étaient destinés à fixer, avec le plus haut degré de précision possible, dans l'état actuel de la Science, l'unité fondamentale des mesures de longueur, à porter cette unité dans toutes les parties du monde, et à en assurer la conservation. Extrêmement coûteux encore, à cause du haut prix de la matière qui les constitue, leur nombre doit rester forcément assez limité. Ne portant pas l'échelle entière de la subdivision du mètre, ils sont impropres à être employés directement à la plupart des applications que comportent les recherches scientifiques. Il faut donc nécessairement, dans celles-ci, avoir recours à des étalons dérivés ou de deuxième ordre, plus accessibles aux budgets ordinaires des laboratoires ou des savants, et dont on pourra faire varier les dispositions suivant les circonstances. Ces étalons ne présenteront pas, assurément, les mêmes garanties d'invariabilité et de durée indéfinie que les précédents, et devront être contrôlés de temps en temps. Mais, à tous les autres points de vue, on peut leur donner, et il y a évidemment tout avantage à le faire, les caractères d'étalons de premier ordre, aptes à servir aux mesures de haute précision. C'est ici l'affaire des constructeurs; mais il ne sera pas inutile d'indiquer quelles sont les conditions qu'une longue expérience de métrologistes nous a fait reconnaître comme nécessaires, et les types d'étalons auxquels elles conduisent. Les

Digitized by Google

règles à observer sont d'ailleurs les mêmes que pour les prototypes fondamentaux, et le mode d'application seul est modifié en un certain nombre de points.

Conditions auxquelles doivent satisfaire les étalons. — Un étalon de précision doit être fait d'une seule pièce; on doit y éviter les assemblages par le moyen de vis, et l'association de métaux hétérogènes par soudure ou autrement : c'est ainsi, par exemple, que nous considérons comme peu recommandable le mode de construction qui consiste à incruster une lame d'argent sur une barre de laiton ou de bronze. L'étalon doit être rigide et difficilement déformable. La matière qui le forme doit être dure et élastique; elle doit pouvoir fournir, pour le tracé des divisions, des surfaces bien polies, qui ne s'altèrent pas avec le temps. La nature, il faut l'avouer, ne nous laisse pas beaucoup l'embarras du choix, lorsqu'il s'agit de satisfaire à la fois à toutes ces conditions; si le platine iridié, qui a été adopté pour les prototypes, les remplit à un haut degré, il n'en est pas de même pour les métaux usuels, et la dernière, en particulier, est difficile à rencontrer. Cependant, les progrès qu'a accomplis, depuis quelques années, la métallurgie du nickel et de ses alliages avec le cuivre ou l'acier, mettent actuellement à notre disposition des matières dont les propriétés sont très avantageuses et, dans leur ensemble, répondent suffisamment aux exigences indiquées. Ce sont donc ces métaux qui nous paraissent aujourd'hui devoir être adoptés de préférence.

Le tracé doit toujours être fait sur le plan des fibres neutres ; mais, pour mettre celui-ci à découvert dans toute la longueur de la règle, on peut au profil en X substituer le profil en H, beaucoup plus facile à construire (*fig.* 3 *b*). Il est un peu moins avantageux pour l'utilisation de la matière au point de vue de la résistance aux déformations; mais, comme cette matière est ici de peu de valeur, on en est quitte pour augmenter un peu l'aire de la section. Un autre profil en H avec talons (*fig.* 3 *c*) a été adopté, sur nos indications, pour la règle d'acier-nickel destinée à la nouvelle mesure des bases de l'arc de méridien du Pérou.

Il convient d'ajouter que la condition du tracé sur le plan neutre perd son importance et peut être négligée lorsqu'il s'agit

Digitized by Google

d'étalons de petites longueurs; par exemple, du décimètre. Les déformations sont alors beaucoup moins à craindre, et leur influence devient négligeable.

La surface à tracer doit être polie spéculairement, aussi bien que le permet la structure, le *grain* du métal. En ce qui concerne le tracé, une longueur est évidemment définie avec d'autant plus de précision qu'elle l'est par un trait plus fin, à la condition que ce trait soit bien rectiligne, qu'il présente des bords parfaitement nets, réguliers et parallèles, qu'il supporte l'effet amplificateur des microscopes sans prendre une apparence grossière et défectueuse. Dans les prototypes, on a donné aux traits une largeur de 6 à 8 microns; nous avons reconnu depuis qu'on peut avec avantage les réduire à 2 ou 3 microns. Il semble difficile de descendre beaucoup en dessous; on est, en effet, arrêté dans cette voie par la nécessité de laisser au trait une profondeur assez grande pour que sa conservation soit assurée. La qualité du trait, sa netteté, sa pureté dépendent avant tout du choix de la pointe traçante en diamant, dont l'étude doit être faite avec le plus grand soin.

L'axe de l'échelle doit être marqué par deux lignes longitudinales qui traversent la division dans toute sa longueur, à une petite distance ($\frac{2}{10}$ de millimètre par exemple) l'une de l'autre. C'est la portion des traits comprise entre ces deux lignes qui, seule, compte, sur laquelle on fait, s'il y a lieu, l'étude des erreurs de division, et qui est toujours employée dans les mesures.

Comparateurs. — La Section française de la Commission internationale du Mètre, chargée de poursuivre les travaux relatifs à la construction des nouveaux prototypes métriques, avait monté, au Conservatoire des Arts et Métiers, deux comparateurs : l'un *à mouvement transversal,* qui servit à établir le passage entre l'ancien Mètre des Archives et le Prototype international, par l'intermédiaire d'un mètre provisoire; l'autre *à mouvement longitudinal,* qui servit au tracé de tous les nouveaux prototypes. Un peu plus tard, le Bureau international des Poids et Mesures, établi à Sèvres, près de Paris, formait à son tour son outillage et installait un certain nombre de comparateurs. Ces comparateurs, qui sont aujourd'hui au nombre de six, présentent des dispositions plus ou moins variées, suivant les objets spéciaux auxquels ils

Digitized by Google

sont destinés : comparaisons des mètres à traits ; — détermination des subdivisions ou des multiples de l'unité, et des corrections des échelles divisées ; — mesures des dilatations par la méthode absolue ou par la méthode relative ; — comparaisons des longueurs à bouts avec les longueurs à traits ; — comparaisons des longueurs à bouts entre elles ; — détermination des règles géodésiques qui servent à mesurer les bases sur le terrain. Il ne peut entrer dans ma pensée de décrire ici ces divers instruments, ni les dispositifs variés par lesquels l'ingéniosité des constructeurs s'est appliquée à satisfaire à des exigences souvent assez compliquées et parfois assez difficilement conciliables. Mais tous les comparateurs ont des caractères généraux qui leur sont communs ; et, après avoir indiqué ce que doit être un étalon de premier ordre, je m'arrêterai un instant à passer rapidement en revue les conditions essentielles auxquelles doit satisfaire l'instrument qui sert à le déterminer.

Tout comparateur pour longueurs à traits se compose essentiellement de microscopes à micromètre, sous lesquels on fait passer successivement les étalons à comparer. La première condition qu'il doit remplir est la stabilité. L'instrument tout entier est porté sur de profondes fondations de maçonnerie, isolées du bâtiment environnant. Les microscopes sont scellés, par l'intermédiaire d'équerres de fonte, sur de lourdes pierres ; une fois mis en place et exactement réglés en position, on n'y touche plus désormais. Dans le cas cependant d'un comparateur *universel,* qui doit pouvoir s'adapter à des longueurs diverses, le corps de ces microscopes est invariablement lié à un chariot massif, qui permet de les déplacer à volonté en les faisant glisser le long d'une forte charpente. Même solidité doit être demandée à la partie du comparateur qui porte les règles. D'une manière générale, tous les organes ne sauraient avoir trop de masse et de robustesse. Enfin, il est avantageux que le comparateur soit installé, autant que possible, dans un endroit tranquille, à distance suffisante des voies à circulation intense, des chemins de fer, des machines, de toutes les causes qui peuvent produire des trépidations dans le sol.

Les règles à comparer sont généralement portées par deux bancs parallèles, et appuyées sur deux rouleaux placés à la distance voulue pour la flexion minima. Le mouvement du chariot du com-

Digitized by Google

parateur les amène l'une après l'autre sous les microscopes. S'il s'agit de déterminer les erreurs d'une division, la règle qui la porte est placée sur un chariot qui peut glisser longitudinalement, de façon à faire passer successivement sous les microscopes les différentes parties de la division. Il est à peine besoin de dire que le comparateur doit être muni de mécanismes appropriés pour que ces mouvements puissent être exécutés avec facilité et sûreté. Il faut encore ajuster les règles exactement en bonne position, et, pour ce faire, les mouvoir longitudinalement ou transversalement et les mettre au point sous les microscopes. Toutes ces rectifications doivent pouvoir se faire rapidement, et être au besoin modifiées au cours même des expériences, au moyen de transmissions dont l'opérateur trouve commodément sous sa main la commande, tout en ayant l'œil à l'oculaire. Les dispositions générales de l'instrument indiquent, dans chaque cas, les solutions les plus avantageuses.

Une troisième condition est d'avoir des protections suffisantes pour assurer la constance et l'uniformité de la température. Dans certains cas, le comparateur tout entier est entouré d'une boîte d'où émergent les oculaires des microscopes et les boutons des transmissions. D'autres fois, c'est la partie mobile, seule, qui est enfermée dans une boîte à double paroi, dont l'espace annulaire est rempli d'eau, tandis que d'épais couvercles ne laissent subsister que les petites ouvertures strictement indispensables pour les mesures. Les meilleures conditions sont réalisées, à ce point de vue, en immergeant les règles elles-mêmes dans de l'eau. Cette pratique devient obligatoire lorsqu'on opère à des températures différentes de la température ambiante, par exemple dans les mesures de dilatation. Ces températures s'obtiennent et se maintiennent constantes pendant les expériences au moyen d'une circulation, dans la double enveloppe du comparateur, d'eau fournie par un réservoir extérieur. Un agitateur, mû généralement par une petite dynamo, mélange les couches dans l'intervalle des mesures et assure l'uniformité. La température est mesurée par une série de thermomètres, parfaitement étudiés, placés à côté des règles, à la hauteur de leur axe, et dont les réservoirs sont distribués symétriquement dans les diverses parties du bain. Ajoutons enfin qu'on diminue l'influence des causes perturbatrices en installant le comparateur dans

Digitized by Google

une vaste salle, à murailles épaisses, isolée de l'extérieur par des couloirs, et éclairée par des fenêtres disposées de façon à ne jamais laisser pénétrer à l'intérieur les rayons du soleil.

Il n'est pas besoin d'insister sur les qualités optiques que l'on doit demander aux microscopes pour la clarté et la netteté des images. La construction des micromètres a fait, entre les mains d'artistes habiles, de grands progrès. Le *temps perdu* entre la vis et l'écrou est éliminé par des ressorts qui maintiennent constamment le contact sur les mêmes faces des filets, et ce n'est guère plus que par acquit de conscience que l'on se condamne à terminer toujours un pointé dans le même sens. Dans les micromètres des bons constructeurs, les erreurs progressive et périodique deviennent si faibles qu'elles sont difficilement déterminables. J'ai déjà dit que depuis longtemps on a substitué au pointé par deux fils croisés le pointé par deux fils parallèles. Dans ce dernier procédé, on juge de la coïncidence de l'axe du trait avec l'axe de la paire de fils par l'égalité des deux petites plages lumineuses qui bordent le trait de part et d'autre, entre lui et les deux fils. Ce mode de mesure, en quelque sorte photométrique, fondé sur l'identité des sensations produites par deux phénomènes extrêmement voisins, est sans aucun doute plus précis. Il présente en outre un avantage important. L'image d'un trait grossi par un microscope décèle souvent quelques petites irrégularités; le point de croisement de deux fils placés angulairement l'un sur l'autre peut tomber précisément sur l'un de ces points défectueux; avec deux fils tendus parallèlement, on fait aisément abstraction de ces accidents locaux, et l'on encadre le trait dans son ensemble, dans toute la longueur utile. L'influence des différences d'appréciation propres à divers observateurs est ainsi notablement atténuée.

La différence de largeur des deux plages lumineuses se juge d'autant plus aisément qu'elles sont plus étroites. La distance qui sépare les fils doit donc être appropriée à la largeur des traits auxquels ils doivent s'appliquer. Un micromètre porte, en général, plusieurs paires de fils, inégalement écartés, tendues sur son châssis, à des distances suffisantes les unes des autres pour que la dissymétrie qui en résulte dans le champ ne puisse pas donner lieu à des illusions d'optique et apporter du trouble dans les pointés.

Digitized by Google

Un point qui mérite une attention particulière est l'éclairement de la surface de la règle sous le microscope. Les éclairages obliques, dont on s'est longtemps servi, et qui sont encore acceptables pour des surfaces à poli mat ou douci, diffusant la lumière dans toutes les directions, doivent être tout à fait abandonnés pour les surfaces présentant le poli spéculaire; il est évident, en effet, que tout rayon tombant obliquement sur une surface de ce genre, est renvoyé obliquement, et ne pourrait pénétrer dans le corps du microscope que si cette surface était elle-même inclinée par rapport à son axe. Le faisceau lumineux doit tomber normalement sur la surface, et être par conséquent dirigé en dernier lieu suivant la direction même de l'axe du microscope. Mais l'éclairement doit satisfaire, en outre, à des conditions qui ont été analysées avec beaucoup de soin par M. Cornu, et qu'il a résumées dans les deux prescriptions suivantes :

1° Le champ de vision doit être uniformément éclairé dans toute son étendue;

2° L'anneau oculaire du microscope, examiné avec une loupe convenable, doit avoir une forme symétrique par rapport au trait, et présenter un éclat uniforme.

Des dispositifs assez variés permettent de réaliser, de façon à peu près équivalente, ces conditions, dont je ne puis m'arrêter ici à développer les raisons théoriques, aisément vérifiables d'ailleurs par l'expérience. Le plus généralement, la source éclairante est une petite lampe électrique à incandescence, suivie d'un collimateur muni d'un verre dépoli, qui substitue au filament lumineux étroit une surface de quelque étendue d'éclat uniforme. L'image de cette surface, produite par une lentille, est projetée sur la règle à illuminer, après réflexion du faisceau lumineux, soit sur un miroir ou un prisme placé sous l'objectif et qui en masque la moitié, soit préférablement sur une glace transparente fixée à 45° d'inclinaison dans le corps même du microscope.

Il reste enfin à dire quelques mots du grossissement. Celui-ci, depuis l'origine, et au fur et à mesure des perfectionnements introduits dans les appareils d'optique, a tendu à être augmenté progressivement; il est certain qu'on a pu ainsi gagner en précision. Dans nos comparateurs actuels il varie depuis 80 fois jusqu'à 250 fois environ, suivant les cas particuliers auxquels s'appliquent

Digitized by Google

les mesures. Il ne faudrait pas croire toutefois qu'il y a toujours intérêt à forcer de plus en plus le pouvoir amplificateur des microscopes; au delà d'une certaine limite, variable avec les conditions des expériences, on ne gagne plus en marchant dans cette voie. En effet, l'apparence d'un trait gravé sur la surface d'un étalon change lorsque augmente le grossissement sous lequel on le regarde. Les bords, d'abord très nets, deviennent un peu vagues et *flous;* de petites irrégularités, qui étaient insensibles, apparaissent et s'accusent avec une importance croissante; leur aspect peut être un peu modifié par de petites variations dans l'éclairage, dans sa direction, dans son intensité. Le pointé devient alors plus incertain; ou bien il se fixe, même inconsciemment de la part de l'observateur, par quelqu'une de ces particularités, qu'un autre observateur appréciera différemment; la concordance de plusieurs pointés consécutifs donne dès lors une mesure illusoire de l'exactitude réelle obtenue. En réalité des tracés qui supportent des grossissements de 200 ou 250 fois ne sont pas communs.

D'un autre côté, lorsqu'on augmente le grossissement, on diminue forcément l'étendue du champ visible; on est alors conduit à faire la *tare* du micromètre, c'est-à-dire la détermination de la valeur de la division du tambour qui fixe l'unité en fonction de laquelle seront exprimés les résultats des mesures, en s'appuyant sur un intervalle plus petit, sur un intervalle par conséquent qui a été relié à l'unité fondamentale par un étalonnage plus compliqué et un plus grand nombre d'intermédiaires. Dans une mesure de dilatation par exemple, le coefficient obtenu restera affecté, en dehors des incertitudes provenant des erreurs accidentelles, d'une erreur relative systématique de valeur exactement égale à l'erreur relative de la tare : elle sera d'autant plus importante que l'intervalle employé aura été plus petit, même en supposant cet intervalle connu avec le même degré de précision absolue.

Il faut ajouter aussi, à un point de vue pratique, que l'augmentation du grossissement au delà d'une certaine limite se concilie difficilement avec d'autres exigences. A moins d'employer des microscopes de dimensions inusitées, on ne peut l'obtenir que par des objectifs à très courte distance focale. Mais la condition du tracé sur le plan neutre de l'étalon impose déjà un minimum

Digitized by Google

de distance entre l'objectif et la surface observée. Si la règle est immergée dans l'eau, il faut au-dessus d'elle une couche d'épaisseur suffisante; par-dessus, il faut encore ménager l'espace pour le couvercle de l'auge qui la contient. Pour gagner sur le grossissement, il faudrait donc sacrifier quelque chose sur d'autres conditions tout aussi nécessaires, et l'avantage final pourrait être problématique. Il est un cas cependant, dans lequel ces objections tombent, au moins partiellement : c'est celui de l'étude des erreurs de division d'une échelle, si celle-ci est tracée en traits fins et nets sur une belle surface. La méthode peut en effet être combinée de manière à s'affranchir complètement de l'influence de la température et à rendre négligeable l'effet de l'erreur de tare. Mais je ne puis m'arrêter plus longtemps sur cette question, qui m'entraînerait trop loin.

Causes d'erreurs. — Les causes d'erreur qui peuvent intervenir dans les opérations métrologiques et fausser les résultats sont nombreuses. Les unes tiennent aux instruments et peuvent être considérées comme de nature systématique : telle, par exemple, l'erreur de tare, dont je viens de parler; telles encore les erreurs progressives ou périodiques des micromètres; telle serait encore l'erreur qui serait commise sur la température, en tant qu'elle serait liée à une connaissance imparfaite des thermomètres employés et de leurs corrections. Ces erreurs s'éliminent par l'étude préalable des instruments, ou quelquefois par une combinaison convenable des observations. C'est ainsi que les deux premières, par exemple, n'ont qu'une influence minime dans les comparaisons de deux prototypes de longueur presque exactement égale, si l'on s'astreint à ramener toujours les traits dans la même partie du champ, de façon à pointer constamment à peu près dans les mêmes divisions du micromètre. Dans d'autres conditions, l'erreur périodique des micromètres s'élimine en déplaçant à chaque fois le pointé d'une fraction aliquote d'un tour de vis, etc.

D'autres causes d'erreur peuvent se présenter avec un caractère systématique pendant une certaine durée, pendant une partie d'une expérience, ou même pendant une expérience tout entière; ce serait, par exemple, une distribution inégale de la température dans les différentes parties de l'auge qui contient les règles à

Digitized by Google

comparer; ou bien une mise au point imparfaite conservée pendant quelques pointés consécutifs. D'autres encore pourraient être classées dans la même catégorie; et, à la rigueur, il n'est pas jusqu'à la fatigue de l'observateur qui ne puisse être considérée, à un moment donné, comme une cause d'erreur systématique. Toutefois, si l'on envisage l'ensemble d'un nombre considérable d'observations, ces causes agiront, à différents moments, de façons très inégales, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, et il sera permis de les considérer, par rapport à cet ensemble, comme accidentelles. On rangera donc dans cette classe toutes les erreurs qui ne peuvent s'inscrire dans des tables de corrections construites d'avance, et s'éliminer que par la répétition des expériences, en en variant les conditions.

La première est l'erreur proprement dite de pointé, variable, cela va sans dire, suivant la largeur et surtout la qualité des traits, suivant le grossissement employé, suivant l'habileté de l'observateur. Sans vouloir, par conséquent, donner à l'évaluation que je vais citer une valeur trop générale, j'extrairai des dossiers du Bureau international des Poids et Mesures, à titre d'exemple et d'indication, le résultat suivant d'une longue série de mesures faites pour déterminer cette erreur : un observateur exercé, mesurant un intervalle défini par des traits de 7 à 8 microns de largeur, avec un microscope de grossissement moyen (90 fois environ), a obtenu pour l'*erreur probable d'un pointé* $\pm 0^{\mu},08$, résultat moyen de six séries d'expériences, comprenant 150 mesures, et très sensiblement concordantes entre elles.

Vient ensuite l'erreur de *mise au point,* qui altère la valeur micrométrique d'un intervalle. L'ajustement au foyer du microscope se fait généralement en se guidant par la netteté de l'image et par la parallaxe. Ces modes d'appréciation comportent, comme toute opération dans laquelle interviennent nos sens, une certaine tolérance. On a imaginé, pour en réduire les limites, divers procédés, parmi lesquels je citerai seulement celui qu'a proposé M. Cornu, et qui consiste à déplacer devant l'objectif un écran percé d'une fenêtre qui le diaphragme partiellement, et à chercher la position de l'objet pour laquelle ce déplacement ne produit aucun déplacement de l'image. Ce procédé peut rendre, dans certains cas, de très grands services. Toutefois, dans les conditions

Digitized by Google

habituelles des comparaisons des règles étalons, les intervalles à mesurer sont assez petits pour que l'incertitude de la mise au point n'ait qu'une influence extrêmement faible, souvent tout à fait négligeable. On se contente donc presque toujours d'éliminer cette erreur, comme la précédente, par la répétition des observations.

Quelle que soit la stabilité du comparateur, la distance des axes des microscopes est sujette à varier avec le temps : l'influence de la température sur l'ensemble de leurs supports, sur les équerres auxquelles ils sont fixés, et sur les fondations même de l'instrument, produit nécessairement, à la longue, des déplacements d'une certaine étendue. Mais ces mouvements sont, dans un appareil bien monté, d'une telle lenteur, que leur effet reste complètement insensible pendant la durée d'une comparaison. Néanmoins, on admet toujours leur possibilité, et on les élimine par des observations alternées. Quant aux mouvements qui seraient dus à des trépidations du sol, indices d'une installation faite dans des conditions défavorables, il n'y a, pour en atténuer les effets, d'autre moyen que de choisir pour opérer les moments où les causes de ces trépidations sont réduites au minimum, et de répéter suffisamment les observations pour que les erreurs qui en résultent prennent le caractère d'erreurs accidentelles.

La dissymétrie de position du comparateur par rapport aux parois de la salle qui le contient, aux portes qui y donnent accès, aux fenêtres qui l'éclairent, aux objets placés dans le voisinage, par rapport aussi à l'observateur qui, en général, se tient constamment d'un même côté, devient aisément une source d'erreurs, en établissant des inégalités de température dans les diverses parties de l'instrument. Ces influences peuvent s'exagérer lorsqu'on compare des règles dont les formes, les masses, les surfaces extérieures sont très différentes. On les diminue beaucoup, ainsi que je l'ai déjà dit, en faisant les comparaisons, lorsque cela est possible, les règles étant immergées dans l'eau. Et, en tout cas, on achève de les éliminer, en répétant les observations après avoir échangé les règles sur leurs supports.

Je dois enfin ajouter encore quelques mots à propos de l'*équation personnelle,* dont j'ai déjà parlé. Sans qu'il soit bien aisé de comprendre de quelle cause dépend ce phénomène, il est certain

Digitized by Google

que, sur un même trait et dans des conditions identiques, tel observateur a une tendance à pointer *fort,* tel autre à pointer *faible.* Cette divergence d'appréciation n'est d'ailleurs pas absolument constante : elle peut varier suivant les conditions particulières de l'observation, et aussi, avec le temps, suivant les dispositions momentanées de l'observateur. Si les traits qui interviennent dans une comparaison étaient tous rigoureusement semblables, limités par des bords parfaitement nets et rectilignes, se présentaient dans le champ des microscopes avec une apparence exactement identique, l'influence de l'équation personnelle disparaîtrait d'une façon complète, par la raison qu'il n'est pas de détermination métrologique dont le résultat ne soit donné par la *différence* de deux lectures. Mais les conditions que je viens d'indiquer ne sont pas toujours satisfaites. Les légères imperfections des tracés, rendues d'autant plus apparentes que le grossissement est plus fort, amènent à avoir, en quelque sorte, une équation personnelle particulière pour chacun des traits. Bien plus : un même trait, placé sous un autre microscope, avec un autre éclairage, pourra, quels que soient les soins avec lesquels le tout a été réglé, présenter un aspect un peu différent, entraînant l'observateur à apprécier autrement la position de son axe. On est ainsi conduit, pour éliminer autant que possible les incertitudes provenant de cette cause, à répéter les comparaisons après avoir retourné les règles bout pour bout sur leur support. Il sera évidemment avantageux, en outre, lorsque ce sera possible, de combiner les résultats obtenus par plusieurs observateurs également exercés, qui pourront d'ailleurs opérer, soit isolément l'un après l'autre, soit simultanément en pointant chacun à un microscope et échangeant leurs places au milieu de chaque série.

Lorsque des traits sont défectueux, c'est cette cause physiologique qui limite, plus que toute autre, l'exactitude réelle que l'on peut espérer atteindre. La concordance de plusieurs mesures, faites consécutivement, dans des conditions données, prouve alors peu de chose, puisque ces mêmes mesures, faites dans d'autres conditions ou par un autre observateur, pourraient conduire, avec tout autant de précision apparente, à un résnltat sensiblement différent. C'est en s'attachant à réaliser des tracés aussi parfaits

Digitized by Google

que possible qu'on peut arriver à rendre ces influences complètement négligeables.

Cette rapide analyse suffit pour montrer que l'équation relative de deux étalons ne peut être obtenue avec une certitude suffisante que par la combinaison d'un ensemble de séries indépendantes, assez espacées et faites dans des conditions assez variées pour que les diverses circonstances qui affectent à un moment donné tous les éléments d'une opération de mesure et l'observateur lui-même aient été sensiblement modifiées de l'un à l'autre. C'est le résultat moyen de cet ensemble qui devra être contrôlé par d'autres résultats obtenus d'une manière semblable, et c'est la confrontation de tous ces résultats entre eux qui pourra fournir, par le degré plus ou moins grand de leur concordance, une évaluation un peu sûre de l'exactitude réellement atteinte.

Exemple; détermination des prototypes métriques; précision atteinte. — Pour donner une idée de ce qu'est une opération métrologique de premier ordre, conduite de manière à tenir compte, autant que possible, des divers éléments ci-dessus indiqués et à réunir le maximum de garanties, il me semble que je ne saurais mieux faire que de rappeler brièvement le travail qui a été accompli il y a une dizaine d'années, pour établir les équations des nouveaux prototypes construits par la Commission internationale, et destinés à être distribués aux États signataires de la Convention du Mètre. On avait construit d'abord un mètre provisoire, dont la valeur exacte avait été déterminée par des comparaisons faites directement avec l'ancien étalon des Archives. La longueur de ce mètre provisoire une fois connue, servit de point de départ pour tracer, en tenant compte de la correction qu'elle imposait, une série de trente règles, qui devait fournir le nouveau prototype international et ses témoins et les prototypes nationaux demandés par les Gouvernements. Ces règles, transportées du Conservatoire des Arts et Métiers, où les précédentes opérations avaient été faites, au Bureau international des Poids et Mesures, y furent soumises à une longue série de comparaisons, organisées de la manière suivante :

Pour fixer le nombre des opérations à effectuer, les 30 nou-

Digitized by Google

veaux prototypes furent rangés en un Tableau comprenant 5 séries horizontales, de 6 règles chacune, et disposées les unes au-dessous des autres; on compara alors entre elles, dans toutes les combinaisons possibles, les règles qui entraient dans chacune des séries, tant horizontales que verticales. Chacun des 30 prototypes s'est trouvé ainsi comparé à 9 autres. En outre, tous furent comparés au mètre provisoire.

Cette première opération servit à désigner, après le calcul de compensation de tous les résultats qu'elle avait fournis, celle des 30 règles dont la longueur reproduisait le plus exactement la longueur de l'étalon des Archives, et que l'on proposa en conséquence pour devenir le futur prototype international. Ce prototype étant choisi, on le fit sortir du cadre, où on le remplaça par une 31e règle semblable, afin de conserver la symétrie complète dans le schéma et l'élégante simplification du calcul qu'elle permettait; et enfin on compara au prototype choisi celles des règles qui n'avaient pas encore été comparées avec lui. Cet ensemble conduit à un total de 196 combinaisons.

Il faut ajouter que chaque comparaison se composait en réalité de quatre comparaisons, dans quatre positions symétriques des règles. Le résultat moyen de ces quatre mesures était considéré comme *une* observation et fournissait une équation de condition.

Ce travail a occupé, pendant plus d'un an, deux observateurs, opérant en général simultanément. Les résultats ont été réduits à la température de zéro, au moyen des coefficients de dilatation qui étaient déterminés en même temps, à l'aide d'un autre appareil et par d'autres observateurs. Enfin le tout a été compensé suivant les procédés de calcul ordinaires, et en admettant l'égalité de poids entre des observations faites dans des conditions à très peu près identiques et que l'on peut considérer comme ayant très sensiblement la même valeur. Ce calcul a donné, pour l'*erreur probable d'une comparaison*, $\pm 0^{\mu},12$, et, pour l'erreur probable de la valeur de l'un quelconque des nouveaux prototypes ainsi déterminés, $\pm 0^{\mu},04$.

D'autres séries de comparaisons, faites au Bureau international des Poids et Mesures, ont conduit, en ce qui concerne la mesure de la précision, à des résultats toujours sensiblement du même ordre de grandeur, et que l'on peut résumer en disant que l'erreur

Digitized by Google

probable calculée d'une comparaison (entendue comme je viens de l'indiquer) tombe généralement dans le voisinage de $\pm 0^{\mu},1$; souvent un peu au-dessous. Si l'on veut déduire de ces chiffres l'approximation *vraie* atteinte, ce que l'on peut *garantir* dans la mesure d'un étalon, il ne faut pas oublier, comme on est quelquefois un peu trop porté à le faire, qu'une erreur probable déduite de la compensation d'un certain nombre de résultats implique pour tel ou tel d'entre eux la possibilité d'une erreur réelle de deux à trois fois supérieure. Le calcul de l'erreur probable conduit d'ailleurs fréquemment à une évaluation certainement trop avantageuse de l'exactitude, et pour des raisons qui, en partie au moins, sont faciles à découvrir. Très généralement le nombre des observations qui fournissent la base de ce calcul est trop petit, et la distribution des résidus s'écarte trop de la loi de répartition des erreurs fortuites, pour que le terme même ne perde pas toute signification précise. On n'est jamais assuré, de plus, quelques efforts que l'on ait faits, d'avoir complètement éliminé les erreurs systématiques; en outre de celles qui proviennent des expériences elles-mêmes, le nombre dans lequel se résume finalement une observation contient presque toujours, à l'état latent en quelque sorte, une certaine quantité de données (corrections ou tare des micromètres, corrections des thermomètres, réductions à une température donnée par des coefficients de dilatation, etc.), qui y ont été introduites comme de simples coefficients numériques sans erreur, tandis qu'elles sont, en réalité, elles aussi, des résultats d'expériences affectés de leurs incertitudes propres.

Ces considérations ont leur importance lorsqu'il s'agit de juger de la permanence des étalons avec le temps. Il est certain qu'il ne faudrait pas trop se hâter de conclure à une variation réelle, lorsqu'une nouvelle comparaison vient donner un résultat qui ne concorde pas avec un résultat ancien, *dans les limites de leurs erreurs probables;* cette conclusion pourrait être démentie par des expériences ultérieures. C'est ce qui arrive en effet; et lorsque les équations relatives obtenues entre deux règles, à des époques successives, ne présentent aucune marche systématique, leurs divergences peuvent être considérées comme fournissant aussi une mesure de l'exactitude réalisable. Cette mesure est généralement un peu moins avantageuse que celle qui est fournie par le calcul

Digitized by Google

des erreurs probables. En analysant des observations ainsi faites au Bureau international, entre les années 1881 et 1894, par divers observateurs avec différents instruments, et portant sur sept étalons de premier ordre en platine iridié, on est conduit à cette conclusion qu'on peut, dans de bonnes conditions, arriver à *garantir*, dans la mesure d'une longueur, une exactitude de $\frac{2}{10}$ de micron environ ; il est certainement possible d'aller un peu plus loin, dans le cas d'étalons courts, dans l'étude desquels la température n'introduit que des perturbations insignifiantes, à la condition que leurs tracés supportent de forts grossissements ; mais j'estime qu'on est sujet à s'illusionner lorsqu'on se flatte de dépasser beaucoup ces limites, avec les étalons et les procédés de mesure dont nous disposons actuellement.

Permanence des étalons. Unités naturelles. — La question de la permanence des étalons avec le temps, que je viens d'effleurer, est naturellement de la plus haute importance, au point de vue de la conservation d'un système de mesures. Les conséquences de changements dans les étalons, et particulièrement dans le prototype qui définit l'unité fondamentale, seraient d'autant plus graves pour l'avenir de la Science universelle que les procédés et les instruments de mesure se sont perfectionnés davantage, que la précision dans tous les ordres de recherches est devenue plus grande. C'est la crainte de cette variabilité possible, qui, préoccupant les métrologistes du temps passé, leur avait inspiré l'idée de rapporter leurs unités à des grandeurs invariables fournies par la nature elle-même : le mètre au méridien terrestre, le yard au pendule battant la seconde ; on pensait alors que, si le prototype venait à être perdu ou altéré, on le reconstituerait aisément en recourant à la base naturelle d'où on l'avait déduit originellement et en recommençant les mêmes opérations. Ce sont les progrès mêmes de la Métrologie qui devaient ruiner cette conception, au moins pour un temps, en faisant reconnaître bien vite que la liaison de l'unité au point de départ choisi pour la définir théoriquement ne pouvait s'obtenir que par l'intermédiaire d'une série d'opérations compliquées, entraînant toutes des erreurs ou des incertitudes tellement supérieures à celles qui affectent la simple comparaison de deux étalons que la reconstitution du prototype

Digitized by Google

perdu se ferait toujours avec beaucoup plus de sécurité et d'exactitude par une simple copie authentiquement déterminée. Par le fait, nous avons vu que, dès la première fois que l'occasion s'est produite d'appliquer ce mode de procéder, après l'incendie de Westminster, on l'a repoussé sans hésiter, bien qu'il eût été, à cette époque, formellement prescrit par une disposition législative.

On a donc abandonné l'idée des unités naturelles, et l'on en est venu à considérer une unité fondamentale comme une grandeur arbitraire et conventionnelle, dont la valeur est définie et fixée par l'étalon accepté par le consentement de tous comme en étant la représentation matérielle. Le *Mètre,* pour nous, c'est, par définition, la longueur comprise entre les axes des traits limitatifs du Prototype international, à la température de 0° C. J'ai indiqué succinctement quelles précautions ont été prises, par le choix de la matière et par les épreuves auxquelles celle-ci a été soumise, pour tâcher de garantir à ce Prototype aussi bien qu'à ses copies de premier ordre le plus haut degré d'invariabilité avec le temps qu'il soit possible de réaliser. Je puis ajouter que les nombreuses vérifications qui ont été faites, au Bureau international, depuis que les premières de ces règles ont été construites, ne nous permettent pas de suspecter qu'il se soit produit, jusqu'à présent, dans aucune de celles qui ont fait l'objet de ces études, des variations réelles appréciables. Elles sont pourtant dans des conditions défavorables relativement au Prototype lui-même qui, à partir du moment (1889) où il a été sanctionné par les représentants des Gouvernements signataires de la Convention du Mètre, est resté presque toujours immobile dans son étui hermétiquement clos, enfermé, à température à peu près constante, dans un caveau profond, qui ne s'ouvre qu'à de longs intervalles, et après des formalités réglées par la Convention elle-même (1).

S'ensuit-il que nous devons être absolument rassurés? Sommes-

(1) Le dépôt des prototypes est situé dans le sous-sol de l'Observatoire du Bureau international des Poids et Mesures. Le Mètre prototype a été retiré une fois du dépôt, en 1892, et est resté quelques mois entre les mains du personnel du Bureau, pour une série de déterminations dans lesquelles il était nécessaire.

Digitized by Google

nous certains que des variations ([1]) qui ne seraient pas encore sensibles à nos moyens de contrôle après une vingtaine d'années ne pourraient pas le devenir au bout de cinquante ou de cent ans? Il serait, à coup sûr, imprudent de l'affirmer. Si le platine iridié nous donne, sans aucun doute, plus de garanties que l'alliage de Baily, rien ne prouve qu'il ne sera pas, dans un temps beaucoup plus long si l'on veut, affecté par des phénomènes analogues. A mesure que les perfectionnements des mesures de précision nous font pénétrer plus intimement les propriétés de la matière, nous constatons des mouvements, des changements, des transformations, là où nous ne les aurions pas soupçonnés. Nous reconnaissons que la matière, même celle qui nous paraissait au premier abord la plus immobile et la plus inerte, est en réalité le siège d'une activité intérieure constamment en jeu, et l'on a pu dire avec raison qu'elle est douée d'une sorte de vie. L'un de nos collègues, le professeur Spring, va augmenter nos craintes, en nous montrant combien est fragile la barrière qui sépare l'état solide de l'état fluide, avec quelle facilité la matière solide est plastique, diffusible, modifiable. Sans rien exagérer, il est donc permis de n'avoir pas une confiance absolue dans l'invariabilité indéfinie d'une barre, même de platine iridié; et il est naturel qu'on ait cherché des moyens de constater des changements dans sa longueur, s'il venait à s'en produire.

On a d'abord accompagné le Prototype de *témoins*, c'est-à-dire d'autres étalons qui lui ont été comparés et sont conservés avec les mêmes soins que lui. Si, en les comparant de nouveau plus tard, on retrouve les mêmes valeurs relatives, ce sera, sinon une certitude, au moins une probabilité, en faveur de l'invariabilité des uns et des autres. On a songé un instant à faire l'un de ces mètres témoins en quartz, matière qui, cristallisée depuis des milliers d'années, paraît devoir fournir toute garantie d'un état stable et définitif; on n'a cependant pas donné suite à ce projet, dont la réalisation pratique aurait rencontré bien des difficultés. Enfin les progrès de l'Optique supérieure devaient plus récemment conduire

([1]) Je ne considère point ici les variations qui pourraient provenir d'accidents, d'altération ou d'usure des traits par des nettoyages maladroits, etc.

Digitized by Google

à l'idée de comparer l'unité métrique à des longueurs d'ondes lumineuses produites dans des conditions déterminées. Ainsi, il est assez curieux de le constater, on est revenu à la fin du siècle à la conception primitive, considérée pendant quelque temps comme chimérique, de rapporter l'unité des longueurs à un repère naturel, constant ou pouvant être reproduit à volonté identique à lui-même; non plus, il est vrai, pour en établir la définition, mais au moins pour contrôler l'étalon qui la représente et la fixe, ce qui, au fond, n'est pas bien différent. Mais, cette fois, le terme de comparaison choisi, et les procédés dont on disposait pour établir la relation étaient tels que le problème pouvait être abordé et résolu avec une approximation suffisante pour répondre utilement au but poursuivi.

L'application des phénomènes d'interférence aux questions qui intéressent la Métrologie a été inaugurée par Fizeau, en 1864, lorsqu'il a imaginé la méthode pour la mesure des dilatations à laquelle son nom est resté attaché. Dans cette méthode, on sait que les variations de longueurs produites par les changements de température se déterminent par le déplacement de franges repérées par rapport à des points fixes. L'augmentation considérable de la sensibilité due à la substitution du procédé interférentiel au procédé micrométrique permet d'employer de petits fragments, et, par exemple, de mesurer la dilatation d'une règle sur un échantillon de quelques millimètres, prélevé, pendant sa construction, sur l'une de ses extrémités. Depuis cette époque, les applications de ce moyen si délicat se sont multipliées, et c'est le premier qui se présente à l'esprit toutes les fois qu'il s'agit de déterminer de très petits déplacements. Dans des expériences bien faites, on évalue avec sûreté jusqu'à $\frac{1}{50}$ ou $\frac{1}{60}$ de frange, c'est-à-dire des quantités qui correspondent à quelques millionièmes de millimètre.

La mesure des longueurs d'ondes par les réseaux peut évidemment être considérée comme un moyen d'établir le rapport entre ces repères naturels et les unités métriques. Mais c'est un moyen trop indirect et trop compliqué, les causes d'erreur ou d'incertitude qui s'y accumulent sont encore trop considérables, pour qu'il soit apte à contrôler la permanence du Prototype fondamental. Les travaux du Professeur Michelson, les perfectionnements introduits par lui dans les méthodes interférentielles, la

Digitized by Google

découverte de sources lumineuses nouvelles, plus parfaitement monochromatiques que celles connues jusqu'alors, ont fourni la première solution du problème. Notre collègue M. Macé de Lépinay doit exposer dans son Rapport les ingénieux procédés qu'a imaginés le physicien américain, et qu'il est venu mettre lui-même en œuvre, dans un travail exécuté en 1892-1893, au Bureau international des Poids et Mesures, avec la collaboration du personnel de ce Bureau. Je n'ajouterai donc qu'un mot : par l'examen d'ensemble de ce travail, et d'après la concordance de plusieurs séries indépendantes, il semble que nous pouvons aujourd'hui considérer le *Mètre* comme déterminé, en fonction d'une longueur d'onde bien définie (celle de la raie rouge du spectre du cadmium) avec une exactitude de $\frac{1}{1000000}$ environ, c'est-à-dire au micron près. Il semble aussi que, si l'on recommençait, en mettant à profit l'expérience acquise et perfectionnant quelques détails soit dans les appareils soit dans la manière d'opérer, il serait possible de gagner encore quelque chose, et de fixer par conséquent la valeur de l'unité métrique avec un degré de précision extrêmement voisin de celui que comporte sa définition même par l'étalon prototype.

Les franges de superposition de MM. Pérot et Fabry nous fourniraient un autre moyen, en suivant une marche générale analogue, de résoudre le même problème.

Étalons à bouts. — Je me suis occupé exclusivement, dans ce qui précède, des étalons à traits. L'étalon à traits est en effet reconnu aujourd'hui, d'un consentement à peu près universel, comme le véritable étalon scientifique. Il se recommande par la simplicité de sa définition, et l'extrême précision dont elle est susceptible, lorsque sa construction satisfait aux conditions que j'ai indiquées. Les procédés de comparaison qui s'y appliquent sont purement optiques, et les opérations peuvent être répétées indéfiniment sans aucun danger de produire la plus légère altération. Ajoutons que, dans la pratique des observations scientifiques les plus délicates, les mesures sont très fréquemment rapportées à des échelles divisées. Il y a un intérêt évident, à ce point de vue, à ce que l'étalon fondamental soit de la même nature que sa subdivision et puisse lui être directement comparable.

Digitized by Google

L'étalon à traits cependant ne convient pas à toutes les applications, et, dans la pratique de l'art de l'ingénieur, du constructeur d'instruments ou de machines ou d'armes de guerre, par exemple, son emploi serait le plus souvent difficile et peu commode. Les dimensions des différentes pièces qui entrent dans la construction d'un appareil ou d'un mécanisme quelconque sont généralement rapportées à des étalons *à bouts,* auxquels on donne la forme, suivant le cas, soit de *broches* de diverses longueurs, soit de *calibres* de diverses grosseurs. Or, dans ce domaine aussi bien que dans celui de la Science pure, le besoin de précision va sans cesse en augmentant. Les exigences sont devenues telles aujourd'hui que l'on a dû étudier avec le plus grand soin les meilleures dispositions à adopter pour ces étalons, et perfectionner à un haut degré les méthodes pour les déterminer.

La Commission anglaise qui reconstitua les étalons du Yard à traits construisit aussi quelques étalons à bouts. C'étaient, comme les autres, de fortes règles, en bronze ou en fer, à section carrée de 1 pouce de côté, terminées à leurs extrémités par des calottes sphériques d'un rayon de courbure égal à la demi-longueur de la règle. Pour éviter l'usure, les milieux de ces calottes étaient formés, à chaque bout, par une pierre dure incrustée dans le métal. Cette disposition peut laisser des doutes quant à l'invariabilité de l'étalon. Aussi n'a-t-elle pas été imitée par la Commission internationale du Mètre, qui plus tard a également construit quelques étalons métriques à bouts. Ceux-ci sont des règles en platine iridié, ayant le même profil général, en X, que les prototypes à traits, mais avec la nervure médiane légèrement déplacée de manière que la section devienne exactement symétrique de haut en bas. Les surfaces terminales ont été faites aussi rigoureusement que possible planes et parallèles, et polies spéculairement. La longueur est définie par la distance des points milieux de ces surfaces. Ces étalons présentent, par l'inaltérabilité de la matière dont ils sont formés, des garanties de durée. Mais ils sont très délicats et doivent être maniés avec les plus extrêmes précautions. Les surfaces qui les définissent sont fragiles, et pourraient être irrémédiablement lésées par la moindre maladresse. Il est évident que, pour les applications dont je parlais tout à l'heure, il fallait chercher des solutions entièrement différentes. J'indiquerai ici seulement celle qui a été

Digitized by Google

adoptée, en France, après de longues et sérieuses études, pour la fabrication des armes de guerre, par la Section technique de l'Artillerie. Ses étalons sont des barres cylindriques d'acier, d'une section uniforme de 12^{mm} de diamètre, terminées par des calottes sphériques polies dont le rayon de courbure est égal à la demi-longueur de la barre. Les extrémités ont été trempées très dur; après quoi la règle a été soumise à une série de recuits systématiques, à température modérée, pour l'amener, autant que possible, à un état stable.

La méthode par laquelle on détermine une règle à bouts consiste, le plus ordinairement, à la prolonger, à chacune de ses extrémités, par une pièce de contact ou *about,* sur laquelle a été tracé un trait. On compare la distance comprise entre les deux traits à la longueur correspondante sur une échelle étalonnée. Dans une deuxième opération on rapproche les deux abouts jusqu'au contact, et l'on mesure de nouveau la distance des deux traits. La différence des deux résultats donne évidemment la longueur de la règle interposée. L'opération se fait au moyen d'un comparateur universel, dont les microscopes peuvent être déplacés à volonté.

Ce même procédé de mesure s'applique également pour certaines recherches scientifiques, dans lesquelles on a à déterminer les dimensions, non plus d'étalons, mais de corps solides de formes diverses, tels que des cubes, des cylindres, etc. Il a été très soigneusement étudié au Bureau international, à propos d'une question qui faisait précisément intervenir des mesures de ce genre, dans lesquelles il était nécessaire d'atteindre le plus haut degré de précision possible : la question de la masse du décimètre cube d'eau, sur laquelle notre collègue M. Guillaume donnera quelques indications dans son Rapport.

Les comparaisons ainsi faites sont naturellement affectées par toutes les causes d'erreurs des comparaisons des longueurs à traits et, en plus, par les causes d'erreurs qui proviennent des contacts. On réduit ces dernières au minimum par une minutieuse étude des conditions les plus avantageuses à réaliser dans la disposition des abouts, leur forme, la courbure de leur surface terminale, la situation des traits par rapport à cette surface, leur mode de support; enfin dans tous les détails des divers organes de réglage qui

Digitized by Google

servent à rectifier la position de ces pièces dans le comparateur, aussi bien que celle du corps à déterminer. Beaucoup de ces erreurs sont accidentelles, et s'éliminent par la répétition des observations; mais il y en a une qui est systématique et inévitable : c'est la déformation des surfaces en présence par le contact lui-même. Elle disparaît pourtant partiellement dans la différence qui donne la longueur cherchée; on la rend d'ailleurs très petite, en donnant autant qu'il est possible un grand rayon de courbure aux surfaces des abouts et en assurant le contact par une très faible pression; on peut alors calculer la correction à effectuer avec une approximation suffisante.

Une autre méthode est celle qui, sur la proposition de Fizeau, fut adoptée pour passer du Mètre des Archives au Mètre international provisoire. Elle consiste à placer en regard de la surface terminale de la règle, et à une très petite distance, un objet délié, tel qu'une pointe fine, qu'on éclaire par dessous. On vise avec le micromètre le milieu de l'intervalle entre cette pointe et son image réfléchie par la règle. Cette méthode paraît plus simple et plus directe, et l'on est tenté, au premier abord, de lui attribuer une grande supériorité; elle a incontestablement l'avantage de moins exposer la surface de l'étalon à être endommagée; elle supprime l'erreur provenant de la déformation mécanique des surfaces par un contact. Mais, par contre, la dissymétrie forcée des faisceaux lumineux qui forment l'image y fait intervenir une cause d'erreur bien plus importante. En somme, malgré les perfectionnements qu'on y a introduits, malgré le secours du procédé Cornu, dont j'ai déjà parlé, pour le réglage de la mise au point, qui y est particulièrement difficile, les épreuves comparatives dont cette méthode a été l'objet lui ont été plutôt nettement défavorables [1].

---

[1] On peut encore citer la méthode d'Airy, qui n'est applicable que dans le cas de règles à déterminer en groupe et satisfaisant à des conditions de construction particulière, que réalisaient un certain nombre des étalons du Yard construits par la Commission britannique. Au milieu de la longueur de l'étalon est creusé, jusqu'à moitié hauteur de la section, un petit puits, au fond duquel est tracé un trait. On met deux étalons semblables bout à bout en contact par une de leurs extrémités, et l'on mesure la distance des deux traits. On recommence ensuite, après avoir retourné les deux étalons bout pour bout. En faisant cette opération sur un groupe de trois règles, prises successivement deux à deux, on forme trois équations, dont la solution donne les longueurs de ces trois règles.

Digitized by Google

Les deux méthodes précédentes sont évidemment aptes, l'une et l'autre, à servir aussi à la comparaison de deux règles à bouts entre elles. Toutefois, quand il s'agit de comparer des règles de même matière et de même forme, le problème se simplifie considérablement, et l'on est même arrivé à en donner, par d'ingénieux dispositifs, une solution complètement automatique. Dans le comparateur enregistreur du Commandant Hartmann, les deux règles à comparer, de la forme indiquée ci-dessus pour les étalons de la Section technique de l'Artillerie, sont amenées alternativement, par un mécanisme qu'actionne une petite dynamo, entre deux butées; l'une est fixe, l'autre est poussée par une vis micrométrique qu'un petit poids met en mouvement. Ce mouvement est arrêté, lorsque le contact se produit, par la résistance même de la règle qui est en prise. A ce moment, un index porté par la tête de la vis inscrit un point sur un cylindre enregistreur. Les dimensions des diverses parties du mécanisme sont telles que l'amplification, entre la grandeur à déterminer et son indication figurative sur le quadrillage, est égale à 2000. La déformation des surfaces produite par la compression s'élimine complètement, lorsque ces deux surfaces ont le même rayon de courbure. Cet instrument, dont le principe est celui du sphéromètre, employé, comme dans le procédé de M. Macé de Lépinay, de manière à ne faire intervenir dans la mesure qu'une très petite portion de la vis, donne avec toute sécurité, dans les conditions indiquées, une approximation de quelques dixièmes de micron dans l'équation relative des deux règles.

Température. — La température joue un rôle si important dans toute détermination de longueur, l'exactitude de sa mesure est, presque toujours ([1]), une condition si indispensable de l'exactitude

---

([1]) La découverte récente d'alliages possédant une dilatabilité presque nulle diminue, pour l'avenir, l'importance de la mesure très précise de la température des étalons de longueur, et l'emploi de ces alliages se recommande dans tous les cas où les circonstances ne permettent pas d'obtenir une bonne mesure de la température. Seule, la légère instabilité qu'ils présentent, et d'où résulte une très faible variation des étalons dans le cours du temps, interdit leur emploi pour les étalons de premier ordre, qui doivent constituer les témoins permanents des unités de longueur.

Digitized by Google

du résultat cherché, que je ne puis terminer ce Rapport sans consacrer encore quelques mots à cette question.

Si l'on considère l'histoire de la Métrologie à ce point de vue spécial des mesures thermométriques, on y trouve, en quelque sorte, trois phases successives. Dans les travaux anciens, j'ai déjà eu l'occasion de le dire, la question de température joue un rôle extrêmement effacé. Quelquefois on donne les résultats de comparaisons, sans même mentionner cet élément. Plus souvent, on inscrit les lectures des thermomètres, avec une approximation plus ou moins grande, sans fournir aucune indication sur ces thermomètres eux-mêmes, sur la manière dont ils ont été construits et vérifiés. On paraît croire que la mesure de la température est la chose du monde la plus simple et la plus facile.

Plus tard, on commence à y regarder de plus près; on calibre les thermomètres, on détermine leurs points fixes; on constate leurs variations et leurs irrégularités; et la conclusion est une condamnation complète et absolue du thermomètre à mercure. Les *Procès-verbaux* de la Commission internationale du Mètre, au moment où elle se réunissait, il y a une trentaine d'années, témoignent encore des opinions qui avaient cours à cette époque parmi les physiciens les plus autorisés : non seulement il n'existait pas deux thermomètres à mercure qui fussent concordants entre eux, mais le même thermomètre donnait, à divers moments, des indications différentes pour une même température.

A partir de ce moment, la question est reprise *ab ovo*. L'accroissement de précision que l'on cherchait dans les mesures de longueur imposait, de toute nécessité, un progrès correspondant dans les mesures de température. On améliore donc la construction des thermomètres; on expérimente diverses sortes de verre; on perfectionne les procédés appliqués à leur étude individuelle; peu à peu on débrouille les lois de leurs variations et l'on apprend les moyens de s'en affranchir. Aujourd'hui enfin, nous sommes arrivés à la conviction que le thermomètre à mercure, qui est d'un usage si commode, peut être en même temps un instrument de précision de premier ordre, à la condition d'être convenablement construit, soigneusement étudié, et employé suivant certaines règles systématiques toujours respectées; il faut ajouter aussi à la condition de limiter son application à des températures qui ne dépassent pas

Digitized by Google

beaucoup 100° (¹). On trouvera, dans le Rapport de notre collègue M. Chappuis, des détails plus complets sur la comparaison des échelles thermométriques. Il est seulement une conséquence que je ferai remarquer : c'est qu'il y aurait maintenant beaucoup moins d'inconvénient à fixer la température *normale* d'un étalon à la température ambiante moyenne, par exemple, qu'à l'époque où une décision semblable a été prise pour la définition du Yard. Comme nous possédons des échelles thermométriques bien déterminées et dont la relation avec l'échelle normale de l'hydrogène est très exactement connue, une définition fondée sur une telle base n'en souffrirait plus aucune incertitude appréciable.

Le coup d'œil d'ensemble que je viens de jeter sur le passé et sur l'état actuel de la Science métrologique, en ce qui concerne les déterminations des longueurs, montre, en somme, que, dans un intervalle de moins de deux siècles, la précision des mesures a augmenté à peu près dans le rapport de 1 à 1000. Pouvons-nous croire que cette marche continuera et que la précision va progresser encore de la même manière? Gardons-nous de défier l'avenir; rien n'est plus imprudent. Cependant, si nous nous en

---

(¹) L'étude d'un thermomètre à mercure comprend essentiellement le calibrage de la tige, la détermination de son intervalle fondamental, et celle des constantes élastiques de son réservoir. Dans la première de ces opérations, faites par des méthodes très perfectionnées, sur un thermomètre d'une excellente construction, divisé en dixièmes de degré, les plus grosses erreurs ne dépassent pas, en général, le millième de degré. L'incertitude moyenne de la détermination de l'intervalle fondamental, faite par une série de bonnes expériences, ne dépasse guère le double de cette limite; mais cette incertitude est réduite proportionnellement à l'intervalle mesuré, généralement inférieur à 100 degrés. Les erreurs dues à la connaissance insuffisante des variations élastiques des réservoirs sont le plus souvent négligeables, et ne prennent une certaine importance que dans les thermomètres dont le degré occupe une grande étendue de la tige, c'est-à-dire dont le tube est très fin, ou le réservoir très gros.

Aux erreurs des *corrections* s'ajoutent celles des *lectures*, que l'on élimine autant que possible en multipliant ces lectures autour d'une température déterminée.

Les *comparaisons* des thermomètres donnent, par les discordances de divers instruments, la vraie valeur des erreurs qu'ils comportent. Dans des thermomètres de premier ordre, parfaitement étudiés et comparés avec soin, les écarts, entre 0° et 40°, dépassent rarement $\frac{2}{1000}$ de degré.

La réduction à l'échelle normale est connue avec une approximation sensiblement du même ordre.

Digitized by Google

tenons à notre manière de concevoir une longueur et les moyens de la définir par un étalon matériel, aussi bien que les procédés d'observation qui sont applicables à celui-ci, et qui, malgré de très nombreux et importants perfectionnements, sont restés en principe les mêmes depuis un siècle, il nous semble bien qu'on en a tiré maintenant, ou peu s'en faut, tout ce qu'ils étaient susceptibles de donner. Nous avons vu, par exemple, qu'on ne peut guère faire des traits limitatifs plus fins que ceux que nous traçons aujourd'hui, sous peine de rendre l'étalon fragile et aisément destructible; que l'accroissement exagéré du pouvoir grossissant des microscopes a chance de conduire à des illusions plutôt qu'à un gain réel, etc.; nous avons vu, en général, que la valeur des déterminations métrologiques implique un ensemble de conditions, qui doivent marcher de front, dans une sorte d'harmonie, sans qu'une amélioration possible dans l'une d'elles oblige à un sacrifice pour les autres. C'est cette harmonie que nous nous efforçons aujourd'hui de réaliser à la fois dans les étalons, dans les instruments et dans les méthodes d'observation. Mais il se peut que des progrès ultérieurs dans la Science générale amènent à concevoir de nouvelles manières de définir des longueurs, et à imaginer de nouveaux procédés pour les déterminer. L'application des phénomènes d'interférence, qui a déjà ouvert cette voie d'une façon si remarquable, nous réserve sans doute encore des surprises dans l'avenir. Ma conclusion sera donc celle-ci : je suis persuadé que nos descendants feront mieux que nous; mais, pour cela, selon toute probabilité, ils feront autrement.

Digitized by Google

LES UNITÉS DE MESURE,

PAR CH.-ÉD. GUILLAUME,

PHYSICIEN DU BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES.

Au moment où quelques questions relatives aux unités employées en Physique sont sur le point d'être discutées dans une assemblée internationale, la Commission d'organisation du Congrès a pensé qu'il serait utile de réunir, dans un travail d'ensemble, les textes des décisions prises par d'autres assemblées, comités, conférences ou congrès.

Parmi les définitions sur lesquelles reposent les unités employées par les physiciens, quelques-unes sont universellement connues, et il serait superflu de les reproduire ici. En revanche, il conviendra d'entrer dans quelques détails souvent ignorés concernant la définition non seulement physique, mais métrologique de certaines unités fondamentales et les dispositions prises pour en assurer la réalisation. La construction d'étalons représentatifs de quelques unités particulières a donné lieu, dans ces dernières années, à des travaux importants d'où sont résultés de sensibles progrès, consignés dans des Rapports étendus publiés dans ces Volumes ; il suffira donc d'indiquer ici les résultats généraux, en renvoyant à ces Rapports pour tous les détails [1]. J'insisterai seu-

[1] Voir notamment les Rapports suivants :

BOURGEOIS.... *Répartition de la pesanteur à la surface du globe.*
CHAPPUIS..... *L'échelle thermométrique normale, etc.*
GOUY..... *Les étalons de force électromotrice.*
LEDUC..... *L'équivalent électrochimique de l'argent, etc.*
AMES..... *L'équivalent mécanique de la chaleur.*
GRIFFITHS .... *L'unité de chaleur.*
LUMMER..... *Le rayonnement des solides.*

Digitized by Google

lement, en terminant, sur quelques perfectionnements qu'il serait sans doute utile d'introduire dans la définition de plusieurs unités, ou de certains coefficients particuliers au sujet desquels règne encore un peu d'indécision.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE.

Le Système métrique. — Un désir souvent exprimé par les géodésiens, dont l'Association pour la mesure du degré dans l'Europe centrale avait entrepris de coordonner les travaux, ainsi que la perspective de l'adoption prochaine du Système métrique par plusieurs États importants amenèrent, en 1872, la convocation, à Paris, de la Commission internationale du Mètre, chargée d'élaborer un programme d'action commune de la plupart des nations civilisées en vue d'assurer le développement et l'unification des mesures métriques dans le monde entier.

Le travail préparatoire de cette Commission fut consigné dans quarante décisions, prises en exécution de la résolution fondamentale de conserver, comme unité des mesures et des poids, la longueur du mètre et le poids du kilogramme des Archives de France, mais de les représenter par d'autres étalons appartenant en commun à tous les États signataires de la Convention internationale du Mètre, et dont la valeur fût aussi identique que possible à celle de ces prototypes. Les étalons en platine pur des Archives devaient être remplacés par des étalons en alliage de platine et d'iridium, le mètre devait avoir une section plus forte que celui des Archives, enfin sa longueur devait être définie par la distance de l'axe de deux traits tracés sur le plan des fibres neutres, et non plus par la distance des centres des extrémités comme dans l'étalon des Archives.

Les décisions de la Commission qu'il est utile de reproduire ici sont les suivantes :

Pour le mètre :

I. Pour l'exécution du mètre international, on prend comme point de départ le mètre des Archives dans l'état où il se trouve.

Digitized by Google

III. L'équation du mètre international sera déduite de la longueur actuelle du mètre des Archives, déterminée d'après toutes les comparaisons qui auront été faites à l'aide des procédés que la Commission internationale du Mètre sera en état d'employer.

V. Le mètre international aura la longueur du mètre à 0° C.

Pour le kilogramme :

XXII. Considérant que la relation simple, établie par les auteurs du Système métrique entre l'unité de poids et l'unité de volume, est représentée par le kilogramme actuel d'une manière suffisamment exacte pour les usages ordinaires de l'industrie et du commerce et même pour la plupart des besoins ordinaires de la Science: considérant que les sciences exactes n'ont pas le même besoin d'une relation numériquement simple, mais seulement d'une détermination aussi parfaite que possible de cette relation;

Considérant enfin les difficultés que ferait naître un changement de l'unité actuelle de poids métrique,

Il est décidé que le kilogramme international sera déduit du kilogramme des Archives dans son état actuel.

XXIII. Le kilogramme international doit être rapporté à la pesée dans le vide.

Les autres décisions concernant l'exécution des précédentes se rapportent à la délégation des pouvoirs de la Commission internationale à un Comité permanent et à la création du Bureau international des Poids et Mesures. La Convention du Mètre, signée le 20 mai 1875, a consacré ces résolutions.

On remarque, dans ce qui précède, une différence importante entre les résolutions relatives au mètre et celles qui concernent le kilogramme. Cette différence tient à ce que la Commission fut, dès le début, unanime pour adopter la reproduction pure et simple de la longueur du mètre des Archives, tandis que quelques-uns de ses membres pensaient qu'il pourrait être avantageux de recourir, pour le kilogramme, à la définition donnée dans les bases du Système métrique, et d'attendre une nouvelle détermination de la masse du décimètre cube d'eau pour construire un nouvel étalon du kilogramme.

Dans les décisions de la Commission internationale, le kilogramme est désigné comme unité de *poids*. Déjà, dans les Rapports de la première Commission internationale chargée de contrôler les opérations exécutées par les fondateurs du Système métrique,

Digitized by Google

le kilogramme avait été désigné de la même manière. Mais il est évident qu'en réalité ce mot désignait ce que nous nommons aujourd'hui une *masse,* ainsi qu'il ressort, en particulier, des indications suivantes du Rapport de Trallès (1) :

« Comme tous les corps ne contiennent pas des quantités égales de matière sous des volumes égaux, il faut encore une seconde détermination pour l'unité de la quantité de matière, l'indication précise d'un corps physique. Ce corps, sous un volume déterminé, constitue alors l'unité adoptée pour la quantité de matière ou l'unité de poids, parce que nous mesurons le plus ordinairement la quantité de la matière par son poids. »

Pour ne laisser subsister aucun doute à ce sujet, le Comité international des Poids et Mesures prit, en 1887, la résolution suivante :

« La masse du kilogramme international est prise comme unité pour le service international des Poids et Mesures (2). »

Par l'ensemble de ces décisions, le Système métrique se trouvait parfaitement défini ; leur exécution, par le Bureau international des Poids et Mesures, conduisit, en 1889, à la convocation d'une Conférence internationale qui sanctionna le mètre et le kilogramme, désignés par le Comité comme étalons fondamentaux du Système métrique.

Les étalons distribués aux États furent reconnus, pour la plupart, par des lois intérieures, comme étant les étalons métriques nationaux, en tenant compte de l'équation donnée par le Bureau international.

Une autre décision du Comité international concerne la mise en équation, à toute température, des étalons du mètre, par l'établissement d'une échelle normale des températures entraînant celle d'une pression normale. Ces décisions, prises en 1887, sont les suivantes :

Le Comité international des Poids et Mesures adopte comme échelle thermométrique normale, pour le service international des Poids et Mesures, l'échelle centigrade du thermomètre à hydrogène, ayant pour

(1) *Base du système métrique décimal,* t. III, p. 559.

(2) *Procès-verbaux du Comité international des Poids et Mesures pour* 1887, p. 88.

Digitized by Google

points fixes la température de la glace pure fondante (0°) et celle de la vapeur d'eau distillée en ébullition (100°), sous la pression atmosphérique normale, l'hydrogène étant pris sous la pression manométrique initiale de 1^m, c'est-à-dire à $\frac{1000}{760} = 1,3158$ de la pression atmosphérique normale.

La pression atmosphérique normale, pour le service international des Poids et Mesures, est représentée par le poids d'une colonne de mercure de 760^{mm} de hauteur, ayant la densité de 13,59593, et soumise à l'intensité normale de la pesanteur adoptée pour le même service.

La valeur de cette intensité normale de la pesanteur est égale à celle de l'intensité de la pesanteur au Bureau international (cote de niveau du Pavillon de Breteuil) divisée par 1,0003322, coefficient qui provient de la réduction théorique à la latitude de 45° et au niveau de la mer.

Le Rapport de M. Chappuis et celui de M. le commandant Bourgeois donneront la raison et le sens exact de ces deux définitions. On verra, par le premier, que l'indication précise de la pression initiale de l'hydrogène, bien que peut-être superflue, était imposée par les conditions dans lesquelles avait été établie l'échelle des températures adoptée dans les équations des étalons métriques. Le second nous conduira à la conclusion que la réduction des pressions aux conditions normales de la pesanteur n'est possible, en toute rigueur, qu'au prix d'une définition supplémentaire et contiendra toujours une part d'arbitraire.

J'ajouterai que la réduction des températures à l'échelle normale, et des pressions à l'intensité normale de la pesanteur a été recommandée par la Commission météorologique internationale à partir de l'année 1891, et rendue obligatoire dans les publications météorologiques dès le 1er janvier 1901.

Une autre définition importante, donnée par le Comité international, est celle du litre. En principe, le litre devait se confondre avec le décimètre cube. Mais l'erreur que l'on avait pu commettre dans la construction du kilogramme et dont, pendant longtemps, on s'exagéra considérablement la valeur [1], fit désirer que le litre fût défini de manière à pouvoir être reproduit avec précision. On renversa alors la définition primitive et l'on considéra le litre comme égal au volume occupé par 1^{kg} d'eau dans les conditions normales.

---

[1] *Voir* Note, p. 96.

Digitized by Google

Cette définition est insuffisante, puisque le volume spécifique de l'eau dépend de la pression qu'elle supporte. Le Comité international la compléta comme suit :

Le litre est le volume occupé par 1 kilogramme d'eau pure à son maximum de densité et sous la pression normale.

La définition du kilogramme rapportée plus haut fait disparaître toute ambiguïté concernant les conditions de la pesée. Il resterait cependant, pour enlever à cette définition tout ce qui pourrait encore faire l'objet d'un doute, à indiquer si l'eau doit être considérée comme privée ou saturée d'air. Le qualificatif de *pure* donné à l'eau laisse, en effet, la possibilité de deux interprétations distinctes. Dans le langage des chimistes, l'eau contenant de l'air est généralement envisagée comme pure ; mais, en toute rigueur, il n'en devrait pas être ainsi. D'autre part, le fait que l'eau doit être prise sous la pression atmosphérique normale conduit, en pratique, à la considérer comme tenant de l'air en dissolution, puisque l'absorption, pour l'oxygène notamment, est extrêmement rapide. Dans la pratique, c'est toujours avec de l'eau aérée que l'on opère, et il semblerait naturel de définir le litre dans ces conditions. Je me bornerai à signaler cette légère insuffisance dans la définition, sans prétendre trancher la question, mais non sans faire observer que le maximum d'incertitude qui en résulte ne dépasse pas 3^{mm^3} par litre.

Unités électriques. — Je n'ai pas à rappeler ici les origines du système C. G. S., dû à l'initiative de l'Association britannique pour l'Avancement des Sciences, ni les définitions *théoriques* des unités électriques de ce système.

Les premières décisions ayant un caractère international furent prises par la *Conférence internationale pour la détermination des unités électriques,* qui eut deux sessions à Paris, en octobre 1882 et en avril 1884.

La première décision se rapporte à l'unité de résistance électrique. En voici le texte :

L'ohm légal est la résistance d'une colonne de mercure de 1^{mm^2} de section et de 106^{cm} de longueur, à la température de la glace fondante.

Digitized by Google

Les suivantes, concernant l'ampère et le volt, sont :

L'ampère est le courant dont la mesure absolue est 10^{-1} unité électromagnétique C.G.S.

Le volt est la forme électromotrice qui soutient le courant d'un ampère dans un conducteur dont la résistance est l'ohm légal.

On voit que la Conférence considérait l'ohm, d'une part, l'ampère et le volt, d'autre part, comme des unités d'une nature différente, puisqu'elle indiquait déjà l'étalon du premier, tandis que les deux autres conservaient leur définition théorique à cela près qu'ils étaient déjà rapportés à l'ohm légal.

La définition de l'ohm fut modifiée ultérieurement, à la suite de la session de l'Association britannique à Édimbourg en 1892, du Congrès international de Chicago en 1893, et d'une correspondance diplomatique dont l'initiative partit du gouvernement britannique.

Il fut entendu d'abord que la longueur de la colonne de mercure définissant l'ohm serait portée à $106^{cm},3$; ensuite, la section de cette colonne fut indiquée non plus comme étant égale au millimètre carré, mais rapportée à la masse du mercure occupant la longueur totale de $106^{cm},3$ sous une section uniforme. Cette nouvelle définition est basée sur les mêmes raisons, purement métrologiques, que celle du litre. Le nouvel ohm, que l'on voulut distinguer de l'ancien, a reçu le qualificatif d'*international*.

Sa définition est la suivante :

L'ohm international est représenté par la résistance d'une colonne de mercure de section uniforme, de $106^{cm},3$ de longueur, et ayant une masse de $14^{g},4521$, le mercure étant à la température de la glace fondante [1].

La masse du mercure substituée à la section de la colonne justifie ce qualificatif d'*uniforme* concernant cette dernière.

Pour être parfaitement rigoureuse, cette définition devrait contenir la mention : *sous la pression atmosphérique normale*. Mais il ne saurait y avoir de doute à cet égard, et, d'ailleurs, les variations de la pression ne modifient la densité du mercure ou sa

---

[1] D'après la valeur donnée plus loin (*voir* Note, p. 100) pour la densité du mercure, la section de la colonne représentant l'ohm international serait pe $1,00003^{mm^2}$.

Digitized by Google

résistivité que dans une mesure inférieure à la précision qu'exigera pendant longtemps encore la définition de l'ohm.

En même temps que la nouvelle définition de l'ohm, l'Association britannique avait recommandé celle des étalons pratiques de force électromotrice et d'intensité de courant, mais quelques pays seulement les ont adoptées (1). Dans d'autres, leur définition légale est seulement ramenée à celle de l'ohm international.

PHOTOMÉTRIE.

Toutes les unités rencontrées jusqu'ici admettent un même mode de définition; les unités fondamentales de longueur, de masse et de temps étant fixées, toutes les unités dérivées en résultent immédiatement par l'application de leur équation de dimensions. L'étalon n'est plus alors que la réalisation pratique de cette définition.

Une radiation n'étant qu'un flux d'énergie, il aurait été possible de suivre le même principe pour les unités photométriques, en découpant, par exemple, le spectre normal en bandes de $0^{\mu},1$ de largeur, et en mesurant la puissance dans chacune d'elles en watts pour une surface rayonnante de 1^{cm^2}.

Mais, à l'époque des premières réunions internationales pour la fixation des unités photométriques, la notion même de la répartition de l'énergie dans le spectre était peu précise, et la connaissance de cette répartition fort incomplète. On préféra donc rapporter toute radiation, simple ou complexe, à un étalon donnant, par sa seule constitution, l'unité d'une radiation quelconque. Le fait que chacune de ces radiations est comparée par notre œil, et non par un instrument de mesure de la puissance, ne modifie en rien le principe de l'étalon.

La définition adoptée par la Conférence de 1884, à la suite des recherches de M. J. Violle, est la suivante :

L'unité de lumière simple est la quantité de lumière de même espèce émise en direction normale par un centimètre carré de surface de platine fondu, à la température de solidification.

---

(1) *Voir* les Rapports de M. Gouy et de M. Leduc.

Digitized by Google

L'unité pratique de lumière blanche est la quantité totale de lumière émise par la même source.

Ces définitions furent complétées par la suivante, donnée par le Congrès des Électriciens de 1889 :

Pour évaluer l'intensité d'une lampe en bougies, on prendra comme unité pratique, sous le nom de *bougie décimale*, la vingtième partie de l'étalon absolu de lumière défini par la Conférence internationale de 1884.

L'étalon adopté en 1884 est encore qualifié d'*absolu*, mais cette désignation est évidemment en contradiction avec les principes sur lesquels on a fondé la définition des unités électriques.

Les autres unités photométriques ont été adoptées, conformément aux propositions de M. A. Blondel, par le Congrès international réuni à Genève en 1896. Ces unités, avec l'équation de définition des grandeurs qu'elles servent à mesurer, sont contenues dans le Tableau suivant :

Grandeur.	Équation de définition.	Nom de l'unité.	Définition de l'unité.
Intensité lumineuse (1)...	I	Bougie décimale	$\frac{1}{20}$ de l'étalon de M. Violle
Flux lumineux.....	$\Phi = I\Omega$	Lumen	Bougie décimale-stéradian
Éclairement.....	$E = \frac{\Phi}{S}$	Lux	Lumen par mètre carré
Éclat.....	$e = \frac{I}{S}$	Bougie par cm²	»
Éclairage.....	$Q = \Phi T$	Lumen-heure	»

(1) Les noms étrangers de ces grandeurs sont les suivants :

Lichtstärke	Intensity of light	Intensità luminosa
Lichtstrom	Flux of light	Flusso luminoso
Belichtung	Illumination	Illuminamento
Erhellung	Brightness	Splendore
Lichtleistung	Quantity of light	Illuminazione.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE.

PROPOSITIONS.

Unité de pression. — L'unité de pression étant complètement définie par son équation de dimensions, il peut paraître superflu d'en donner une représentation matérielle. Cependant, l'histoire du développement des unités nous montre que, dans bien des cas, une unité ne devient vraiment pratique que lorsqu'elle est définie par un étalon aisément réalisable. Tel est, par exemple, le cas de l'ohm, dont l'usage n'est devenu général qu'après que sa réalisation en résistance mercurielle eût été définie par les Conférences et les Congrès.

Les unités usuelles de pression sont le kilogramme par centimètre carré, l'atmosphère, le millimètre d'eau ou de mercure; enfin, pour les tractions, on se sert fréquemment du kilogramme par millimètre carré. Les deux premières unités sont voisines l'une de l'autre et sont souvent confondues.

Dans le système C. G. S., l'unité de pression est la dyne par centimètre carré; mais cette unité est beaucoup trop petite, tandis que l'unité 10^6 fois plus grande est, au contraire, voisine des unités usuelles et, par conséquent, d'un ordre de grandeur convenable. C'est donc, en pratique, à la mégadyne par centimètre carré qu'il convient de rapporter les pressions. Nous allons calculer la hauteur de la colonne de mercure qui la représente.

Soient h la hauteur cherchée, d la densité du mercure, g l'accélération de la pesanteur dans les conditions normales. L'inconnue h sera donnée par la relation

$$h = \frac{10^6}{gd}.$$

Il nous reste à évaluer g et d.

Comme on le verra dans le Rapport de M. le commandant Bourgeois, il ne semble pas possible de donner aujourd'hui une valeur unique de l'accélération de la pesanteur à 45° et au niveau de la mer, et la valeur qui sera finalement adoptée pour cette constante contiendra une part d'arbitraire. On peut cependant en calculer dès maintenant une valeur approchée.

Digitized by Google

Les perfectionnements apportés, dans ces dernières années, aux appareils servant à mesurer l'intensité de la pesanteur, et l'élimination plus complète des erreurs des anciens appareils, ont conduit à augmenter graduellement la valeur absolue de g, et il vaut mieux partir de quelques valeurs déterminées récemment que d'adopter le nombre donné en 1884 par M. Helmert pour g_{45}; en revanche, on peut conserver le coefficient de variation avec la latitude qu'il indique. La valeur de g dépendra finalement de la région du globe utilisée. Le littoral des continents en donne une valeur moyenne, tandis qu'elle est en léger excès sur les îles, en défaut peu important dans les plaines et notablement trop faible dans les montagnes. Il faut remarquer d'ailleurs que, ces anomalies rendant illusoire la formule de Clairaut, l'adoption d'une valeur de g correspondant véritablement à 45° et au niveau de la mer perd beaucoup de son intérêt. Une pression ne peut être entièrement réduite à la valeur de g considérée comme normale que si l'accélération de la pesanteur a été déterminée *au lieu même de l'observation.*

Partons, par exemple, de la valeur moyenne de g sur le littoral méditerranéen en excès de $0,029 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$ sur la valeur à Greenwich. Les données contenues dans le Rapport de M. le commandant Bourgeois conduisent à (1)

$$g_{45} = 980,692 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}.$$

D'autre part, la valeur actuellement la plus probable de la densité du mercure est (2)

$$d = 13,5950.$$

La pression exercée par une colonne de mercure de 1^{m} à 0°, soumise aux conditions normales de la pesanteur, est donc

$$100\, d g_{45} = 1,33325 \frac{\text{mégadyne}}{\text{cm}^2},$$

et la colonne de mercure exerçant sur sa base une pression d'une

(1) *Rapports*, t. III.
(2) *Voir* Note, p. 100.

Digitized by Google

mégadyne par centimètre carré, dans les conditions normales, doit avoir une hauteur égale à $75^{cm},005$ (1).

Il convient de remarquer que l'incertitude de ce nombre est encore de $\pm 0,00002$ en valeur relative, en ce qui concerne la densité du mercure, et que, au sujet de la valeur de g qu'il convient finalement d'adopter, l'incertitude, dans un sens comme dans l'autre, est beaucoup plus grande encore.

La différence entre la hauteur de la colonne de mercure donnant une pression égale à l'unité adoptée et la valeur arrondie de 75^{cm} est inférieure à son incertitude. En partant du nombre actuellement le plus probable pour la densité de l'eau, on trouve, pour la valeur de g donnant 75^{cm} de mercure, $980,75 \frac{cm}{sec^2}$; ce nombre est compris entre ceux que donne l'expérience pour la latitude de 45° et le niveau de la mer.

La Commission des constantes, instituée par la Société française de Physique, s'est déjà ralliée à une proposition tendant à adopter comme unité la pression exercée par une colonne de mercure de 75^{cm} à 0° dans les conditions normales de la pesanteur, et a donné à cette unité le nom de *barye*.

Le rapport entre cet étalon et l'unité théorique dépendra, en définitive, de la valeur qu'on adoptera pour l'intensité normale de la pesanteur. Mais cette définition devra toujours contenir une part importante d'arbitraire, et il est difficile de prévoir la solution que les géodésiens donneront à cette question.

La coïncidence fortuite des nombres qui viennent d'être établis pourrait conduire à fixer tout naturellement la valeur normale de l'accélération de la pesanteur, *comme étant celle pour laquelle l'unité de pression est représentée par la pression d'une colonne de mercure ayant une hauteur de* 75^{cm} *à* 0°. Sa valeur actuellement la plus probable a été indiquée plus haut; on pourra la fixer mieux lorsqu'on connaîtra plus parfaitement la densité du mercure. Il serait très utile d'employer à l'avenir la barye pour exprimer tous les résultats relatifs à l'élasticité et à la densité des solides, des liquides et des gaz.

---

(1) La valeur de la densité du mercure adoptée par le Comité international des Poids et Mesures dans la définition de la pression normale (p. 82) donnerait $d = 13,5953$ et $h = 75,003$.

Digitized by Google

RADIOMÉTRIE.

Unité radiométrique. — Les opérations radiométriques sont plus difficiles et plus incertaines que les opérations calorimétriques; la transformation en unités mécaniques de la quantité d'énergie rayonnée par un corps ou reçue par une surface absorbante peut donc être faite en partant de la valeur connue de l'équivalent mécanique sans que l'incertitude soit sensiblement augmentée. Il n'y a donc aucun intérêt à rapporter la puissance d'une radiation à l'unité transitoire qui sert encore à exprimer l'énergie sous la forme calorifique, dans laquelle la radiation se transforme le plus ordinairement. D'autre part, il est avantageux d'exprimer l'énergie de la radiation en unités mécaniques, non seulement parce que ces unités s'étendront de plus en plus à toutes les mesures, mais encore parce que, dans les cas les plus fréquents, l'énergie rayonnante est produite par la transformation d'une énergie directement mesurable en unités mécaniques, par exemple l'énergie électrique.

L'énergie rayonnante sera donc exprimée en ergs et en joules et la puissance émise par une source rayonnante ou absorbée par une surface en ergs par seconde ou en watts. C'est en fonction de cette dernière unité, en particulier, qu'il conviendra d'exprimer la valeur de la constante solaire, en spécifiant que l'énergie mesurée est absorbée par une surface de 1^{cm^2}. Prenons, par exemple, comme valeur de la constante solaire 4^{Cal} par minute [1]. Dans les nouvelles unités, cette constante sera $\frac{1}{60}.4,187 = 0,279$ watt. Le nombre qui l'exprime est d'un ordre de grandeur très convenable.

Pouvoir émissif. — La vérification expérimentale inespérée à laquelle la loi de Stefan a été soumise nous autorise à croire qu'elle exprime la véritable relation naturelle entre la température et la puissance de la radiation d'un corps noir. On devra donc écrire

$$P = \sigma S \theta^4,$$

P étant la puissance de la radiation, σ une constante que l'on nom-

---

[1] *Voir* Crova, *La constante solaire* (*Rapports*, t. III).

Digitized by Google

mera le *pouvoir émissif du corps noir*, S la surface rayonnante, θ la température. L'équation de dimension de σ est donc

$$\sigma = MT^{-3}\theta^{-4}.$$

Prenons pour S le centimètre carré, pour unité de θ le degré centigrade, et exprimons, comme précédemment, la quantité P en watts. D'après les récentes déterminations de M. Kurlbaum [1],

$$\sigma = 5,32.10^{-12}.$$

Ce coefficient, le plus élevé qui puisse exister pour l'énergie de la radiation totale d'un corps incandescent, est d'un ordre de grandeur peu commode. Mais, en pratique, le nombre exprimant en degrés la température comptée à partir du zéro absolu est généralement de l'ordre de 300 pour la surface absorbante, et au moins de l'ordre de 1000 à 2000 pour la surface rayonnante. Si donc on convient de mesurer les températures par intervalles de 1000 degrés, on opérera, dans les calculs, avec des nombres d'un maniement commode et toujours voisins de l'unité; σ devra alors être multiplié par 1000^4 et prendra la valeur 5,32.

Les corps différents du corps noir ayant des pouvoirs émissifs plus faibles, ce coefficient sera exprimé, pour tous les corps réels, par un nombre de l'ordre de quelques unités. On pourrait donc définir avantageusement la valeur numérique du pouvoir émissif de la manière suivante : *Le pouvoir émissif est le coefficient qui, multiplié par la surface du corps rayonnant, exprimée en centimètres carrés, et par la quatrième puissance de la température absolue, exprimée en milliers de degrés centigrades, donne en watts la valeur de la puissance rayonnée.* Ainsi, un corps noir de 1^{cm^2} à 1500°C. rayonne vers une enceinte noire à 0° la puissance

$$5,32(1,773^4 - 0,273^4) = 52,5 \text{ watts.}$$

Lorsqu'on passe du corps théorique à un corps réel, le problème n'est plus aussi simple. La loi de Stefan n'étant plus rigoureuse, le pouvoir émissif devient une fonction de la température,

---

[1] F. Kurlbaum, *Bestimmung der Strahlung in absolutem Maasse* (*Wied. Ann.*, t. LXV, p. 746; 1898). — *Voir* aussi le Rapport de M. Lummer, t. II.

Digitized by Google

mais il ne semble y avoir aucun inconvénient et aucune difficulté à appliquer aux coefficients de cette fonction les mêmes unités que dans le cas du corps noir.

Répartition spectrale de l'énergie. — Si l'on considère une radiation isolée, les relations avec la température prennent une forme beaucoup plus compliquée, même pour le corps noir. D'ailleurs l'expression de la puissance d'une radiation d'une longueur d'onde déterminée n'a plus aucun sens, puisqu'elle est infiniment petite, et l'on ne pourrait lui assigner une valeur finie qu'en découpant le spectre en bandes d'une certaine étendue (p. 85) ou encore en évaluant $\frac{\partial w}{\partial \lambda}$. Mais il semble plus pratique de généraliser un mode d'opération employé depuis quelques années, en donnant la représentation graphique complète du réseau des courbes du rayonnement, λ étant l'abscisse et θ une série de paramètres successifs. Toute tentative de résoudre ces courbes en un Tableau numérique ne pourrait que rendre plus difficile la représentation des phénomènes.

On a coutume d'exprimer le pouvoir émissif total d'une surface réelle comme une fraction du pouvoir émissif total du corps noir à la même température. Cette convention est arbitraire, mais elle est certainement plus justifiée que l'expression, abandonnée aujourd'hui, des conductivités thermiques ou électriques en fonction de celles de l'argent, ou l'expression, encore usitée, des chaleurs spécifiques en fonction de celle de l'eau. Le corps noir donne, en effet, le maximum théorique de rayonnement possible par incandescence, et le *pouvoir émissif,* dans son acception ordinaire, est la fraction possible de ce maximum. Les avantages pratiques de l'expression absolue, pour l'émission totale, sont cependant indéniables, puisqu'elle permet seule de calculer, sans l'aide d'aucun nouveau coefficient, la puissance rayonnée par une surface. Mais les complications indiquées ci-dessus pour l'expression du pouvoir émissif absolu en fonction de θ et de λ donnent, dans ce cas, un intérêt particulier à la représentation graphique, en fonction de λ, du pouvoir émissif d'un corps déterminé, à une température donnée, rapporté à celui du corps noir. Le spectre d'un corps thermactinique serait alors complètement représenté par le réseau connu des spectres successifs du corps noir aux

Digitized by Google

diverses températures, et par un deuxième réseau de courbes dont les ordonnées, correspondant aux diverses longueurs d'onde, seraient comprises entre 0 et 1.

En résumé, en ce qui concerne la Radiométrie, il semble que, pour le moment, les meilleures représentations des données de l'expérience consistent à indiquer :

1° La puissance de l'émission en watts, la puissance spécifique d'émission en watts par centimètre carré;

2° Le pouvoir émissif total par le coefficient de la loi de Stefan, les températures étant exprimées en milliers de degrés;

3° L'émission en fonction de λ et de θ par des Tableaux graphiques, avec λ pour abscisses et θ pour paramètre;

4° Les pouvoirs émissifs en fonction de λ par des réseaux dont θ est le paramètre et dans lesquels l'unité est le pouvoir émissif du corps noir pour chaque valeur de λ et de θ.

Photométrie. — La Photométrie, n'étant qu'un aspect particulier de la Radiométrie, pourrait admettre les mêmes unités et les mêmes représentations. Le progrès des études bolométriques y conduira sans aucun doute, car la courbe représentative de la puissance d'une source de lumière, rapprochée d'un réseau type établi pour un certain nombre de foyers connus, caractérise d'une manière exacte et complète la source étudiée. On remarquera que la question se simplifie, au point de vue expérimental, s'il s'agit seulement d'obtenir un résultat photométrique, puisque l'exploration peut être limitée à une région étroite du spectre; d'ailleurs la continuité de l'émission en fonction de λ permet d'employer une faible dispersion ou un récepteur relativement large, de telle sorte qu'on peut se contenter d'appareils d'une médiocre sensibilité.

Une étude bolométrique complète du spectre d'une source peut seule nous renseigner sur son rendement, puisque l'ancienne méthode d'absorption d'une partie de la radiation par une couche d'eau donne des résultats peu comparables et toujours beaucoup trop élevés. Cependant les procédés photométriques ordinaires, malgré leurs nombreuses imperfections, ont le double avantage d'une plus grande simplicité et d'une utilisation immédiate d'un résultat global. L'unité photométrique empirique conserve donc un grand intérêt, notamment pour des applications industrielles.

Digitized by Google

Étant donné que, dans la définition de l'étalon photométrique, on renonce complètement à la rigueur théorique, les principales conditions que l'on doive lui imposer sont d'être réalisable et bien défini. Il est indéniable cependant que, plus cet étalon se rapprochera d'une définition théorique simple, plus il sera parfait, et il n'est pas douteux que, si l'on pouvait fonder sa réalisation sur les propriétés du corps noir, on se trouverait dans les conditions théoriques les meilleures. L'unité photométrique serait définie, par exemple, par la lumière émanée de 1^{cm^2} d'un corps noir à une température déterminée. Mais c'est dans le choix de la température que résiderait tout l'arbitraire, dans sa réalisation et sa mesure exacte que se trouverait la principale difficulté du problème. Il est vrai que, par la fixation d'une série de températures, on se libérerait de l'obligation de rapporter les luminaires de toutes les teintes à un étalon d'une blancheur déterminée. Mais cette solution semble encore prématurée.

Toutes les tentatives faites jusqu'ici pour substituer à l'étalon Violle d'autres étalons photométriques ont échoué faute d'une supériorité très évidente.

Cet étalon repose, il est vrai, sur une série de définitions arbitraires, mais qui présentent l'avantage d'assurer une réalisation constante. La définition n'est cependant pas complète, pour la raison qu'à l'époque où cet étalon fut adopté, on ne se rendait pas suffisamment compte des conditions imposées à l'enceinte entourant la surface rayonnante. L'émission du platine fondu étant environ trois fois moindre que celle du corps noir, il devra paraître trois fois plus lumineux dans une enceinte isotherme qu'en surface entièrement libre, ou entourée d'un espace froid et non réfléchissant; toute portion d'enceinte diminuera l'écart entre les deux valeurs limites, et donnera une incertitude plus ou moins grande à l'étalon. Il conviendrait donc, tout au moins, de compléter sa définition en spécifiant que la surface du platine doit être entièrement libre et dégagée de l'influence de toute surface réfléchissante ou rayonnante.

L'échelle du spectre. — On trouvera, dans le Rapport de M. Rubens, l'exposé des avantages que présente respectivement l'emploi des diverses variables indépendantes auxquelles on peut

Digitized by Google

rapporter les propriétés des spectres. La longueur d'onde donne, pour un grand nombre de cas, l'abscisse la plus immédiate et la plus commode, ce qui explique qu'elle soit presque exclusivement employée. Mais l'échelle des fréquences ou l'échelle logarithmique ont aussi des avantages certains, et c'est à cette dernière que l'on est conduit tout naturellement à rapporter des spectres très étendus. L'extension du spectre aux oscillations électriques conduira à faire un fréquent usage de cette représentation dont aucune convention ne règle jusqu'ici les notations, et il semble utile de combler cette lacune.

On remarquera tout d'abord que la partie lumineuse du spectre comprend presque exactement une octave, celle qui est limitée par les longueurs d'onde $0^{\mu},4$ et $0^{\mu},8$, un peu plus ou un peu moins, suivant les sujets. Et, malgré tout ce que le repérage fondé sur les propriétés de notre appareil visuel peut avoir d'artificiel, on ne peut nier qu'il soit commode de s'appuyer sur cette particularité pour définir une portion déterminée du spectre. Ce point une fois admis, il convient d'abord de s'entendre sur le nom à donner à un intervalle spectral limité par deux longueurs d'onde dont l'une est double de l'autre. L'analogie avec l'échelle acoustique l'a fait désigner jusqu'ici sous le nom d'*octave*, mais ce nom ne rappelle rien en Optique et pourrait même entraîner des confusions. Je propose de lui substituer provisoirement celui de *région*. Les autres éléments de la classification s'imposent d'eux-mêmes, tels qu'ils sont contenus dans le Tableau suivant :

Longueurs d'onde.	Nom de la région.	Notation abrégée.
$0^{\mu},1$ à $0^{\mu},2$.....	2e ultra-violette.	R_2
0,2 à 0,4.....	1re »	R_1
0,4 à 0,8.....	Visible.	R_0
0,8 à 1,6.....	1re infra-rouge.	R_{-1}
1,6 à 3,2.....	2e »	R_{-2}
3,2 à 6,4.....	3e »	R_{-3}
.....	.....	....

On peut discuter sur le signe donné, dans la troisième colonne, aux périodes ultra-violettes et infra-rouges. Même la convention qui se présente tout d'abord à l'esprit est inverse de celle que je

Digitized by Google

propose; mais il ne faut pas perdre de vue que la fréquence est plus caractéristique d'un phénomène vibratoire que la longueur d'onde, et qu'il est plus naturel de faire progresser les signes des périodes dans le même sens que les fréquences. De plus, la classification des régions du spectre deviendrait identique à celle des octaves des sons simples. Il peut toutefois sembler préférable de faire croître les indices comme les logarithmes des longueurs d'onde; on sera conduit alors à inverser la notation contenue dans le Tableau ci-dessus.

NOTE SUR LES DENSITÉS DE L'EAU ET DU MERCURE.

Eau. — Des deux opérations qui concourent à la détermination de la densité de l'eau, la mesure d'un volume et celle d'une perte apparente de poids, la première est, de beaucoup, celle qui présente les plus grosses difficultés, et entraîne la plus forte incertitude; aussi, convient-il, dans la discussion des résultats donnés par divers observateurs, de s'attacher surtout à apprécier correctement cette partie de leur travail.

Je me propose de publier prochainement (1) un résumé critique des déterminations de cette constante, d'une grande importance pour la Métrologie et la Physique, et je me bornerai à reproduire ici les conclusions de ce travail :

La première détermination précise de la masse du décimètre cube d'eau est celle qui fut faite par Lefèvre-Gineau et Fabbroni en vue de la fixation du kilogramme. Le gravimètre sur lequel ils opérèrent était un cylindre creux en laiton de $243^{mm},5$ de hauteur et de diamètre, dont ils déterminèrent les dimensions en un grand nombre de points, au moyen d'un comparateur à levier, en fonction d'un étalon à bouts rapporté lui-même au *module de Borda*. Par définition même, leur travail conduit à assigner à la masse spécifique de l'eau la valeur 1; mais ce nombre doit subir quelques petites corrections, motivées par des déterminations nouvelles et plus précises des éléments de réduction des mesures et des pesées. La valeur qui me paraît être la plus probable pour cette correction est de 20^{mg} par litre, de telle sorte que les mesures de Lefèvre-Gineau et Fabbroni, correctement interprétées, conduiraient à attribuer à l'eau une densité égale à 0,999980.

Les mesures de Schuckburgh et Kater, qui donnent une masse spécifique égale à 1,000457, n'ont aucune prétention à la précision. Il en est de même de celles de Svanberg, Berzélius et Akerman, dont le résultat est 1,000296.

Les mesures de Stampfer furent exécutées avec un soin extrême, mais

(1) *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XII.

Digitized by Google

par des procédés susceptibles d'erreurs importantes. Le cylindre dont il se servit n'avait que 79^{mm} en hauteur et en diamètre, et ses dimensions furent rapportées à celles de plusieurs réglettes préalablement mesurées par la visée de leurs arêtes, faite au moyen d'un microscope. Le nombre donné par Stampfer, et réduit à l'aide des coefficients mieux connus aujourd'hui, est 0,999750.

Kupffer se servit de méthodes apparemment excellentes et les appliqua à la mesure de deux cylindres ayant respectivement 80^{mm} et 100^{mm} de hauteur et de diamètre. Les valeurs réduites obtenues par chacun des cylindres sont respectivement 1,000007 et 0,999868 dont la moyenne pondérée, en tenant compte de leurs dimensions, est 0,999931. L'écart considérable des nombres de Kupffer, qui consacra plusieurs années à ce travail, en montre bien toute la difficulté.

M. H.-J. Chaney s'est servi d'une sphère de laiton, d'un cylindre de bronze de grandes dimensions et d'un petit cylindre de quartz. Son travail, fait avec soin, a conduit à des résultats sensiblement différents avec les trois gravimètres. M. Mendeleef en a revisé certaines parties et en a déduit la valeur 0,999850. Mais il subsiste un léger doute sur le mode de combinaison qu'il convient d'adopter pour tirer, de l'ensemble des résultats, la valeur la plus probable de la densité de l'eau, et le nombre définitif résultant des mesures de M. Chaney ne pourra être donné que plus tard.

Les mesures les plus récentes de la masse du décimètre cube d'eau sont celles de MM. Macé de Lépinay, Pérot et Fabry, celle de M. P. Chappuis et les miennes. Les deux premières, dans lesquelles les mesures des dimensions d'un cube ont été faites, pour la première fois, par des procédés interférentiels, ont permis d'atteindre un degré de précision encore inconnu, et la concordance des résultats est incomparablement meilleure que dans les mesures précédentes; les trois résultats individuels sont (1)

Macé de Lépinay (première méthode).....	0,999954 (2)
Macé de Lépinay, Pérot et Fabry (deuxième méthode).	0,999974 (2)
Chappuis.....	0,999976 (3)

Mes mesures (4) ont été faites à l'aide de cinq cylindres échelonnés entre des diamètres de 65^{mm} et de 144^{mm}, et des hauteurs de 65^{mm} et 130^{mm}. Les mesures de dimensions étaient faites au moyen d'un comparateur dans lequel deux réglettes à bouts sphériques étaient amenées au contact du corps à mesurer, tandis qu'on déterminait leur distance en la rapportant à celle de deux traits de repère placés aux centres de courbure des extrémités. Dans d'autres séries de mesures, les règles étaient appliquées l'une

(1) *Voir* le Rapport de M. Macé de Lépinay, p. 130.

(2) Cube de quartz de 40^{mm} de côté.

(3) Cube de verre de 50^{mm} de côté.

(4) *Procès-Verbaux du Comité international des Poids et Mesures,* Session de 1899.

Digitized by Google

contre l'autre, et la distance des traits de repère était déterminée de nouveau. Ce procédé de mesure est évidemment moins précis que celui qui résulte de l'emploi des méthodes interférentielles, mais les dimensions beaucoup plus grandes des gravimètres rachetaient une partie de cette infériorité, tandis que l'application de la méthode à des corps de volumes très différents devait faire disparaître les erreurs constantes.

Au cours des pesées hydrostatiques, on trouva que l'un des cylindres, dont le volume était de 1280$^{cm^3}$, absorbait de l'eau pendant l'immersion et en perdait ensuite pendant les pesées dans l'air; le résultat donné par ce cylindre est 0,999918, nombre qui, d'après le sens de l'erreur due à ce défaut, est nécessairement trop bas. Les autres cylindres ont conduit aux résultats suivants :

Volumes approximatifs.	Masse du décimètre cube d'eau à 4°.
cm^3	kg
2131	0,999930
939	0,999934
775	0,999942
214	0,999939

Le nombre donné par le cylindre défectueux confirme en quelque sorte les autres, mais ne saurait intervenir dans le calcul d'une moyenne.

On voit que, si les résultats sont affectés d'une erreur constante, elle est certainement très faible. Il semble que les petits cylindres donnent un nombre un peu plus élevé que les gros. Mais la différence entre le premier et le dernier correspondrait à une erreur inférieure à 0$^{\mu}$,2 dans les mesures linéaires de celui-ci, quantité qu'il semble impossible de garantir dans des mesures aussi difficiles.

Une discussion approfondie de la méthode montre que la mesure du volume des cylindres conduirait facilement à des erreurs constantes positives, tandis que les erreurs négatives devraient être fortuites. Le nombre déduit de mes déterminations pourrait donc être un peu trop bas, mais la concordance trouvée entre des mesures faites sur des corps de dimensions très différentes montre que le résultat final n'est pas très éloigné de la vérité. La moyenne pondérée des résultats individuels est 0,999936. Ce nombre, que l'on doit considérer comme une limite inférieure du résultat cherché, ne diffère que de 18^{mg} par litre de celui de M. Macé de Lépinay, le plus bas de ceux qu'ait donnés la méthode interférentielle. Il diffère de 40^{mg} du plus élevé de ces nombres. On peut donc considérer les limites de la valeur de la masse spécifique de l'eau comme définitivement fixées à $\frac{4}{100000}$ près.

De nouvelles mesures vont être entreprises dans le but de rechercher s'il existe des erreurs systématiques dans chacune des deux méthodes. En attendant leur résultat, le nombre que l'on admettra dépendra du plus ou moins de confiance qu'on accordera à la méthode des palpeurs, d'une pré-

Digitized by Google

cision moyenne, mais dans laquelle on élimine aisément les erreurs constantes, ou à la méthode interférentielle, beaucoup plus précise, mais dans l'application de laquelle on peut craindre encore de ne pas connaître absolument tous les détails du phénomène. Que l'on admette pour la densité de l'eau à 4° et sous la pression atmosphérique [1], les nombres 0,99995 ou 0,99996 ou leur moyenne **0,999955**, on sera à peu près certain de ne pas commettre d'erreur supérieure à deux unités du cinquième ordre.

Mercure. — La densité d'un corps quelconque sera obtenue en multipliant la densité de l'eau par la masse spécifique du corps considéré. Celui qui présente la plus grande importance pour la Métrologie est le mercure, dont la masse spécifique a été déterminée, notamment par Kupffer, par H. Sainte-Claire Deville, par Regnault, M. Wild, M. Volkmann, enfin par M. Marek [2]. Voici les résultats de leurs mesures :

		Masse spécifique du mercure.	Rapportée à 13,5956.
Kupffer		13,5988	1,000235
Sainte-Claire Deville		13,5976	1,000262
Regnault		13,59593	1,000024
Wild		13,5956	1,000000
Volkmann		13,5953	0,999978
Marek	échantillon 1	13,59563	1,000002
	» 2	13,59563	1,000002
	» 3	13,59546	0,999990
	» 4	13,59593	1,000024
	» 5	13,59560	1,000000
	» 6	13,59557	0,999998

Dans les mesures de M. Marek, les échantillons 1 et 3 avaient été lavés aux acides et à l'eau ammoniacale, et distillés dans le vide; ce dernier laissait quelques traces et n'était probablement pas très pur. Chauffé sous du bisulfate et filtré dans le vide, il donna l'échantillon n° 4. L'échantillon 2 avait été seulement lavé aux acides, l'échantillon 5 obtenu par le mélange de 3 et de 4, enfin l'échantillon 6 simplement filtré en sortant de la potiche.

Le résultat finalement adopté par M. Wild résulte d'une moyenne de nombres présentant entre eux des différences maxima relatives de 0,000023.

Si l'on rejette les deux premiers nombres trouvés, et qui semblent affectés d'erreurs assez importantes, il reste une série de résultats dont

---

(1) Sous une pression ne dépassant pas 2 atmosphères, la masse spécifique de l'eau est sensiblement égale à l'unité.

(2) Marek, *Travaux et Mémoires du Bureau international*, t. II, p. D.57; 1883.

Digitized by Google

l'écart maximum est de 46^{mg} par kilogramme, tandis que pour un seul observateur très soigneux et très bien outillé, l'écart atteint déjà 34^{mg} par kilogramme. On voit, par conséquent, que l'opération relativement simple de la détermination de la masse spécifique du mercure a comporté jusqu'ici des incertitudes du même ordre que celle beaucoup plus complexe de la densité de l'eau. Les écarts entre les nombres trouvés semblent être réels et tenir à de véritables différences entre les densités des divers échantillons, plutôt qu'à des erreurs d'observation. On remarquera, toutefois, qu'un certain nombre de résultats sont très voisins de 13,5956, et qu'il y a une grande probabilité pour que ce nombre, rapporté au mercure purifié par les procédés ordinaires, ne soit pas erroné de plus d'une unité sur le quatrième chiffre décimal. En adoptant, pour la densité du mercure à 0°, la valeur **13,5950**, on ne commettra pas, selon toute vraisemblance, d'erreur supérieure à 3 ou 4 unités sur le quatrième chiffre décimal.

[Les recommandations du Congrès, relatives aux propositions contenues dans ce Rapport, seront données dans les Procès-Verbaux du Congrès. On verra, en particulier, que l'*unité* C.G.S. de pression a été désignée sous le nom de *barie,* que l'expression des quantités calorimétriques en watts a été approuvée, qu'enfin les *régions* du spectre seront numérotées positivement dans l'infra-rouge. Les expressions *densité* et *masse spécifique,* employées dans ce Rapport, ont été modifiées conformément aux décisions du Congrès.]

Digitized by Google

LES

LABORATOIRES NATIONAUX

PHYSICO-TECHNIQUES,

PAR H. PELLAT,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

L'Industrie fait de plus en plus appel à la Science, non seulement pour ses découvertes, mais aussi pour la rigueur de ses procédés de mesure : elle a besoin de s'appuyer sur les données précises sorties des laboratoires.

Si de très grandes Sociétés peuvent faire les frais de laboratoires d'essais ou de recherches, avoir un personnel d'ingénieurs ou de savants, la plupart des industriels ne peuvent s'engager dans de pareilles dépenses surtout pour les essais se rattachant aux mesures physiques, qui exigent le plus souvent des appareils fort coûteux. Les savants eux-mêmes ne peuvent avoir dans leurs laboratoires tous les appareils de Métrologie nécessaires à la vérification des instruments de mesure, car plusieurs d'entre eux sont encombrants et d'un prix très élevé.

Aussi quelques États sont venus en aide à leurs industriels et à leurs savants en créant des *laboratoires nationaux physico-techniques,* pourvus des appareils de mesure les plus perfectionnés, où sont effectuées les vérifications de haute précision et des recherches utiles à la Science et à l'Industrie.

C'est l'Allemagne qui a commencé et c'est elle qui possède encore dans la *Physikalisch-technische Reichsanstalt,* créée

Digitized by Google

vers 1890, le plus important des laboratoires nationaux physico-techniques.

Cet établissement, situé à Charlottenbourg, près de Berlin, occupe un vaste édifice qui a été construit spécialement pour cet usage, au milieu d'un parc, position excellente pour soustraire les instruments aux trépidations.

Le Directeur a sous ses ordres un personnel de quatre-vingts personnes.

La *Reichsanstalt* se divise en deux sections. La première a pour objet de rechercher la solution des problèmes de Métrologie proprement dite; elle s'occupe de questions d'un haut intérêt scientifique et a surtout rendu des services à la Science pure. Par exemple, ses recherches ont porté sur l'échelle thermométrique normale, le pouvoir rotatoire du quartz pour la lumière du sodium, l'étalon de résistance, etc. Elle effectue également la détermination des constantes physiques inconnues ou mal déterminées des corps présentant un intérêt scientifique ou industriel. C'est ainsi que, dans le courant de l'année 1898, cette section a entrepris ou terminé des études relatives à la densité de la vapeur d'eau entre 1^{atm} et 20^{atm}, à la pression maximum de la vapeur d'eau aux basses températures, à la comparaison des corps thermométriques avec le thermomètre normal aux températures élevées, à la conductibilité calorifique de plusieurs métaux, aux radiations lumineuses émises par certaines substances, etc.

La seconde section, la plus importante des deux comme personnel, est chargée de la vérification des instruments de précision et de la mesure de certaines propriétés physiques ayant un caractère moins scientifique que celles qui sont du domaine de la première section. Elle se subdivise en six sous-sections dont les noms indiquent suffisamment le champ d'action :

1.....	Sous-section	de Mécanique de précision
2.....	»	des mesures électriques
3.....	»	des mesures optiques
4.....	»	des mesures thermométriques
5.....	»	des travaux chimiques
6..... ...	L'atelier	

Voici, à titre d'exemple, un résumé des travaux effectués dans

Digitized by Google

l'espace d'une année par la première et la quatrième sous-section :

La première sous-section (trois observateurs) a fait environ 200 études relatives à la détermination des erreurs de divisions de diverses échelles, à la mesure des dimensions extérieures des pièces calibrées, à l'évaluation du coefficient de dilatation de tiges métalliques, à des vérifications de diapasons, etc.

La quatrième sous-section (sept observateurs) a vérifié 16 329 thermomètres, dont 14910 médicaux, 81 appareils pour déterminer l'inflammabilité des pétroles, 116 viscosimètres, 4 manomètres à ressort, 35 baromètres, 116 thermo-éléments Le Chatelier et 137 mètres de fil pour ces thermo-éléments, 50 plaques fusibles de sûreté pour chaudières. Il a été fait, en outre, un certain nombre d'essais divers.

La vérification des alcoomètres, des densimètres et des vases jaugés est restée confiée à une institution qui existait antérieurement sous le nom de *Normal-Aichungs Kommission* et qui s'occupe aussi de la vérification des étalons secondaires servant à la vérification des poids et mesures.

L'Angleterre possède déjà trois établissements d'étalonnage. Deux dépendent du Ministère du Commerce (*Board of trade*).

Le premier, *Standards Department,* a la garde des étalons (longueur, poids, monnaies, compteur pour le gaz, appareils pour vérifier le point d'inflammation des pétroles, etc.) et fait les comparaisons avec les étalons. Il est, en outre, à la disposition du Ministre du Commerce pour toutes les recherches scientifiques que celui-ci peut avoir à lui demander.

Le second, *Electrical standardising Laboratory,* créé à la suite de la loi de 1889, s'occupe d'étalonner et de vérifier tous les instruments de mesures électriques et a la garde des étalons concernant ces mesures.

A côté de ces deux laboratoires officiels, existe un laboratoire semi-officiel, l'observatoire de Kew. Outre le Service météorologique, cet établissement possède, en effet, un laboratoire d'étalonnage où sont vérifiés, chaque année, environ 30000 instruments de différentes natures (thermomètres de toute espèce, baromètres, théodolites, sextants, horizons artificiels, compas, télescopes, montres et chronomètres, lentilles photographiques, etc., etc.).

Digitized by Google

Non content de posséder ces trois établissements, le Gouvernement anglais crée en ce moment un laboratoire national de Physique sur le plan de la Reichsanstalt de Charlottenbourg. Le Parlement a voté les fonds nécessaires pour sa construction et son entretien. Les attributions et aussi les subventions du laboratoire de l'observatoire de Kew passent au laboratoire national, qu'on peut considérer comme un développement du précédent.

En Belgique, la création d'un Bureau de Métrologie, distinct du Bureau des étalons des Poids et Mesures, et ayant à peu près les attributions de la Reichsanstalt, a été décidé il y a huit ans déjà. Différentes circonstances ont retardé jusqu'à présent le vote des fonds nécessaires à son établissement; mais on espère que ce vote pourra avoir lieu avant la fin de cette année.

En Russie, la *Chambre centrale des Poids et Mesures* possède de vastes laboratoires admirablement outillés, et ses attributions étendues lui permettent de rendre en partie les mêmes services qu'un laboratoire physico-technique.

Cette Chambre centrale a, en effet, pour attributions :

1° La garde des prototypes des étalons de poids et mesures russes;

2° La confection et la vérification des copies de ces étalons faites, soit à l'usage des Bureaux d'étalonnage locaux, soit à celui d'installation du Gouvernement;

3° La vérification de tout instrument spécial servant à mesurer la température, l'intensité de la lumière, la dépense d'énergie électrique, la consommation du gaz, le débit d'eau, la force motrice, la hauteur du son, etc.; d'une façon générale, la Chambre centrale vérifie, sur demande, tout appareil de mesure adopté par le Commerce, l'Industrie, les Arts ou les Sciences;

4° La fixation des limites d'erreur admissibles pour les poids et mesures, tant à l'étalonnage que dans leur emploi pratique;

5° La critique et l'élaboration de toute question ayant trait aux poids et mesures;

6° Le contrôle des Bureaux d'étalonnage locaux, etc.

La Chambre centrale occupe à Saint-Pétersbourg un solide bâtiment à trois étages, situé au milieu d'une vaste cour, auquel

Digitized by Google

sera bientôt joint un pavillon pour les mesures électriques. Elle est pourvue d'un assortiment complet des meilleurs appareils métrologiques qui existent.

On aura une idée de son importance en sachant que son personnel se compose de quatorze personnes, non compris les garçons de laboratoire et les gens de service, et que son budget annuel est de 82 800 roubles (223000^{fr}).

Elle relève du Département du Commerce et des Manufactures du Ministère des Finances.

La Chambre centrale des Poids et Mesures n'est pas le seul établissement de vérification que possède la Russie : les instruments qui servent à lever les contributions indirectes sont vérifiés par le *Comité technique de la Direction générale des Contributions indirectes.*

Cette Direction relève directement du Ministère des Finances.

Le Comité technique a, par conséquent, à vérifier les alcoomètres, densimètres, thermomètres, saccharimètres, déflagromètres pour huiles minérales, registrateurs Siemens pour mesurer les quantités d'alcool absolu produites dans les distilleries, etc.

Une de ses sections, le *Bureau alcoométrique,* a pour attribution de résoudre tous les problèmes de Physique dont la solution incombe au Comité technique. A cet effet, le Bureau alcoométrique est muni d'étalons de longueur et de poids vérifiés au Bureau international des Poids et Mesures, ainsi que des appareils de Métrologie les plus perfectionnés.

Le Bureau alcoométrique occupe à Saint-Pétersbourg un bâtiment à un étage construit pour cet usage et à l'abri des trépidations causées par les voitures. Son personnel comprend cinq personnes dont les traitements s'élèvent à 11200 roubles (30000^{fr}).

Enfin, l'*Observatoire physique central de l'Académie impériale des Sciences* s'occupe de la vérification des instruments de Météorologie.

L'Italie possède un *Laboratoire Central métrique,* qui a été fondé par suite des dispositions contenues dans le Règlement sur le Service des Poids et Mesures de 1887 et qui fonctionne régulièrement depuis 1888.

Digitized by Google

Ses attributions sont assez étendues :

1° Exécution des travaux préparatoires pour la comparaison des prototypes de premier ordre avec les étalons de deuxième ordre ;

2° Vérification quinquennale des étalons de deuxième ordre avec ceux de troisième ordre servant aux vérificateurs des poids et mesures ;

3° Vérification des manomètres pour les chaudières à vapeur ;

4° Vérification des thermomètres pour les laboratoires et des thermomètres médicaux ;

5° Vérification des alcoomètres et des thermo-alcoomètres ;

6° Vérifications et déterminations de haute précision demandées soit par l'Administration, soit par les établissements scientifiques ou les particuliers (photomètres, mesures électriques, etc.) ;

7° Instruction des vérificateurs auxiliaires.

En outre, le Laboratoire Central métrique a la surveillance de la fabrication et de la déformation des poinçons servant au service des Poids et Mesures, ainsi que la conservation des poinçons originaux et des matrices.

Un atelier de mécanique est annexé au Laboratoire Central, qui en a la direction et la surveillance.

Le personnel comprend un Directeur, au moins trois fonctionnaires techniques, un comptable chargé des écritures, des garçons et des gardiens. Il dépend du Ministère de l'Agriculture et de la *Commission supérieure technique*.

Le personnel de l'atelier de mécanique comprend trois mécaniciens et un apprenti.

Le Laboratoire Central métrique occupe à Rome (via Salita del Grillo, n° 1) le rez-de-chaussée du Palais affecté à la Commission supérieure technique.

Il est convenablement pourvu des instruments de haute précision nécessaires à ses travaux, dont l'acquisition a coûté environ 180 000 lires.

On aura une idée de l'activité du Laboratoire Central métrique en sachant que de 1888 à 1898 le nombre total des vérifications s'est élevé à 41 556, sans compter les travaux d'ordre purement scientifique.

Dans les autres pays européens, il n'existe pas de laboratoires

Digitized by Google

nationaux physico-techniques et les attributions du Service des Poids et Mesures sont, en général, beaucoup trop restreintes pour suppléer à leur absence.

En Autriche, pourtant, la *Normal-Aichungs Kommission* a les mêmes attributions, à peu près, qu'en Allemagne. Elle s'occupe de la vérification des mesures, poids, balances, aréomètres, thermomètres, compteurs pour le gaz, l'eau et l'électricité.

Aux États-Unis d'Amérique, les principales villes possèdent, dans leurs Universités ou dans leurs Collèges, des laboratoires splendidement organisés où sont faits les essais et les étalonnages dont l'Industrie et les Sciences ont besoin.

Les immenses avantages que les laboratoires physico-techniques procurent aux pays qui en sont pourvus, l'essor remarquable qu'ils ont donné à leur industrie, montrent combien il serait important de ne pas retarder davantage leur création dans les pays qui, comme la France, n'en possèdent pas encore.

Ainsi que cela a lieu en Allemagne et en Angleterre, il conviendrait que le laboratoire physico-technique fût indépendant du Service des Poids et Mesures, chacun de ces services répondant à des besoins différents et devant avoir son autonomie.

Il serait désirable que le laboratoire physico-technique occupât un bâtiment ou des bâtiments construits pour cet usage spécial, non au milieu d'une grande ville, à cause des trépidations causées par les voitures, qui gênent les mesures et peuvent altérer les instruments délicats, mais dans des conditions d'isolement et de tranquillité convenables; par exemple, ils pourraient être situés en dehors, quoique à proximité de la capitale.

Quant à l'importance du personnel et du budget, l'Allemagne, l'Angleterre et la Russie nous montrent ce qu'ils doivent être.

Je serais heureux si ce Rapport pouvait décider le Congrès international de Physique de 1900 à émettre un vœu indiquant aux Pouvoirs publics le grand intérêt et même l'urgence qu'il y aurait à créer des laboratoires physico-techniques dans les pays qui en sont encore dépourvus.

Digitized by Google

DÉTERMINATIONS MÉTROLOGIQUES

PAR LES

MÉTHODES INTERFÉRENTIELLES,

PAR J. MACÉ DE LÉPINAY,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MARSEILLE.

« Un rayon de lumière, a dit Fizeau [1], avec ses séries d'ondulations d'une ténuité extrême mais parfaitement régulières, peut être considéré comme un micromètre naturel de la plus grande perfection, particulièrement propre à déterminer des longueurs. »

Les avantages de pareilles méthodes de mesure, fondées sur l'emploi d'étalons aussi petits que le sont les longueurs d'onde ($\frac{1}{2000}$ de millimètre environ), sont multiples :

1° Ces étalons (longueurs d'onde de radiations bien définies se propageant dans un milieu donné, par exemple dans l'air, à la pression normale de 76^{cm} de mercure, à la température de 15° du thermomètre en verre dur) sont absolument invariables;

2° Ces étalons peuvent s'ajouter indéfiniment à eux-mêmes sans erreur possible.

3° Ils peuvent être reproduits, dans tous les laboratoires, indépendamment de l'existence d'un étalon matériel quelconque.

L'emploi d'étalons aussi petits est d'ailleurs possible, grâce à l'existence de phénomènes d'interférence. Nous nous trouvons,

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II; 1864.

Digitized by Google

en effet, pouvoir substituer à l'observation directe de longueurs extrêmement petites, qui seraient presque inabordables aux meilleurs appareils grossissants, celle de longueurs qui peuvent être rendues facilement 100 ou 1000 fois plus grandes que les précédentes, à savoir les distances de franges d'interférence.

Mais, de la petitesse des étalons optiques, résulte une grave difficulté : La mesure d'une grandeur quelconque, c'est-à-dire la détermination du rapport de cette grandeur à une autre de même nature, prise pour étalon, résulte toujours de deux opérations distinctes. L'une a pour but la détermination de la partie entière, l'autre de la partie fractionnaire de ce rapport ou excédent fractionnaire.

De ces deux déterminations, c'est la première qui, seule, présente de réelles difficultés à cause de la grandeur du nombre qui représente cette partie entière, et telles qu'elles n'ont été réellement surmontées que dans le courant de ces dernières années. En même temps, les méthodes d'observation et de mesure faisaient d'admirables progrès.

C'est l'exposé de ces méthodes nouvelles et de ces progrès qui fait l'objet de ce Rapport.

Les recherches dont nous aurons ainsi à nous occuper appartiennent à deux catégories distinctes, elles correspondent à deux buts différents.

La première chose pour pouvoir effectuer des mesures absolues par l'intermédiaire de longueurs d'onde est de connaître exactement les valeurs des étalons ainsi employés en fonction de l'étalon prototype du mètre. Tel a été le but des mémorables recherches de MM. Michelson et Benoît. Nous exposerons, en second lieu, les méthodes qui permettent de mesurer des longueurs en fonction des longueurs d'onde et, grâce aux données précédemment obtenues, de les exprimer en unités métriques.

Nous devrons nécessairement faire précéder l'étude particulière de ces recherches de l'exposé des méthodes générales qu'elles utilisent.

Digitized by Google

CHAPITRE I.

APPAREILS INTERFÉRENTIELS.

I. Quels que soient l'appareil interférentiel et le mode d'observation, si les franges sont nettes, la différence de marche Δ des deux mouvements vibratoires qui, provenant d'un même point de la source, se superposent en un même point du champ de l'appareil d'observation, est unique et déterminée. Il en est de même du rapport $m = \frac{\Delta}{\lambda}$, λ étant la longueur d'onde de la radiation éclairante. Le rapport ainsi défini, qu'il nous sera particulièrement utile de considérer, sera appelé *ordre d'interférence*.

L'ordre d'interférence varie d'une manière continue d'un point à l'autre du champ. Il prend, en particulier, les valeurs suivantes aux milieux des franges brillantes et sombres :

$$m = p \qquad \text{(franges brillantes)},$$

$$m = \frac{2p+1}{2} \qquad \text{(franges sombres)},$$

p étant un nombre entier quelconque qui varie d'une unité lorsqu'on passe d'une frange à une frange voisine de même espèce.

II. Les appareils interférentiels dont on fait usage pour les mesures absolues optiques satisfont tous à une même condition : la différence de marche Δ en un point donné du champ est liée à l'une seulement des dimensions linéaires e de l'appareil par l'une ou l'autre des relations simples

$$\Delta = he \qquad \text{(frange centrale brillante)},$$

ou

$$\Delta = he + \frac{\lambda}{2} \qquad \text{(frange centrale sombre)};$$

h est ou une constante ou une fonction connue du ou des indices du milieu dont l'épaisseur est e, et, par suite, une fonction que nous supposerons connue de la longueur d'onde. On voit que de la détermination de l'ordre d'interférence en un point convenable

Digitized by Google

du champ on peut déduire la mesure $\frac{e}{\lambda}$ de cette dimension en fonction de la longueur d'onde de la radiation éclairante [1].

III. *Franges des lames à faces parallèles.* — Nombreux sont les appareils interférentiels remplissant les conditions énoncées. Mais encore faut-il que l'épaisseur mesurée soit quelque chose de bien défini. Aussi les progrès des recherches dont nous nous occupons ont-ils été intimement liés aux progrès réalisés par M. Laurent [2] dans le travail et la vérification des surfaces.

Ces progrès ont, entre autres, rendu possible l'emploi de méthodes particulièrement commodes de production de franges d'interférence d'ordre élevé, méthodes dont il est utile de faire connaître dès à présent le principe.

On sait que les franges des lames minces (dont la théorie est classique) perdent progressivement de leur netteté, elles cessent d'être utilisables lorsque l'épaisseur de la lame augmente.

Cet inconvénient disparaît lorsque les surfaces réfléchissantes sont planes et parallèles. Les franges sont localisées à l'infini; on les observe au moyen d'une lunette astronomique. La source peut être étendue; elle est, de préférence, placée au voisinage du foyer d'une lentille collimatrice.

Si, en particulier, l'axe optique de la lunette est normal aux surfaces, les franges sont, par raison de symétrie, des anneaux concentriques. La différence de marche Δ_0 et l'ordre d'interférence m_0 au centre des anneaux sont donnés, en fonction de la distance e des lames et de l'indice n du milieu interposé, par

$$\Delta_0 = 2ne, \qquad m_0 = 2n\frac{e}{\lambda} \qquad \text{(lumière transmise)},$$

$$\Delta_0 = 2ne + \frac{\lambda}{2}, \qquad m_0 = 2n\frac{e}{\lambda} + \frac{1}{2} \qquad \text{(lumière réfléchie)}.$$

Dans les deux cas, la différence de marche correspondant à l'incidence très petite i, ou à une distance ρ du centre dans le plan

---

(1) λ est ici la longueur d'onde dans les conditions de l'expérience. On connaît son expression en fonction de la longueur d'onde de la même radiation dans les conditions normales de température et de pression de l'air.

(2) *Journal de Physique*, p. 411; 1883.

Digitized by Google

focal de l'objectif de la lunette, de distance focale f, est donnée par

$$\Delta = 2ne\cos r = \Delta_0 - \Delta_0 \frac{\rho^2}{2n^2 f^2} = \Delta_0\left(1 - \frac{i^2}{2n^2}\right).$$

D'où, m et m_0 étant les ordres d'interférence correspondants,

$$m = m_0\left(1 - \frac{\rho^2}{2n^2 f^2}\right) = m_0\left(1 - \frac{i^2}{2n^2}\right);$$

l'ordre d'interférence décroît du centre à la périphérie.

Ces franges ne sont réellement observables dans les conditions ordinaires (surfaces réfléchissantes vitreuses) que dans la lumière réfléchie; dans la lumière transmise les minima sont peu visibles, car ils correspondent à l'interférence de mouvements vibratoires d'amplitudes trop différentes.

IV. Cet inconvénient disparaît si, comme le font MM. Pérot et Fabry [1], on accroît le pouvoir réflecteur des surfaces réfléchissantes en les recouvrant d'une couche d'argent assez mince pour être translucide.

Un second résultat de la plus haute importance se trouve être simultanément obtenu; les franges brillantes, au lieu d'être larges, estompées sur les bords comme le sont ordinairement les franges d'interférence, sont étroites et présentent les aspects des images d'une fente, données par un réseau.

La raison de cette analogie est que le mécanisme du phénomène est le même dans les deux cas. Par suite, en effet, des réflexions multiples sur les deux surfaces réfléchissantes, on obtient, en réalité, une série d'ondes planes équidistantes qui viennent toutes après réfraction à travers l'objectif de la lunette se croiser en un même point du plan focal de ce dernier et, grâce à l'argenture des lames, les intensités de ces ondes successives vont en décroissant suivant une progression géométrique dont la raison ne diffère pas sensiblement de l'unité. Dans ces conditions, le nombre de ces ondes qui contribuent efficacement à l'éclairement de chacun des points du champ peut devenir très considérable.

En certains points du champ (maximum de lumière), la différence de marche Δ de deux ondes consécutives vaut un nombre

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XII; 1897.

Digitized by Google

entier de longueurs d'onde : tous les mouvements vibratoires qui se superposent sont simultanément concordants.

Mais, pour peu que l'on s'écarte de l'un de ces points, $\frac{\Delta}{\lambda}$ diffère d'un nombre entier; parmi toutes ces ondes, il s'en trouve qui présentent avec la première une différence de marche qui diffère beaucoup d'un nombre entier et qui, par suite, affaiblissent considérablement l'intensité résultante.

L'intensité décroît donc très vite de part et d'autre d'un maximum.

Signalons en passant les importantes applications de cet appareil à la Spectroscopie. On se trouve, en fait, dans les mêmes conditions que si l'on faisait usage d'un réseau de faible pouvoir séparateur, mais permettant l'observation de spectres d'ordre extrêmement élevé. La dispersion obtenue peut devenir très grande et permettre de séparer des radiations très voisines mieux que ne pourraient le faire les meilleurs réseaux (1).

CHAPITRE II.

DÉTERMINATION DE L'ORDRE D'INTERFÉRENCE.

Le problème de la mesure optique d'une longueur se ramène, on l'a vu, à celui de la détermination de l'ordre d'interférence en un point donné du champ. Ce dernier se scinde lui-même en deux.

I. La détermination de la partie fractionnaire (ou excédent fractionnaire) ne présente jamais de difficulté. On a recours, soit à des mesures micrométriques, soit à des méthodes de compensation (2).

1° Si les franges sont à peu près équidistantes dans le champ

(1) Perot et Fabry, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XVI, 1899.

(2) Il est à remarquer que l'on connaît toujours la nature du phénomène observé (à frange centrale brillante ou obscure); on sait toujours, d'autre part, dans quel sens, dans le champ, l'ordre d'interférence des franges successives va en croissant.

Cet ordre varie d'ailleurs d'une unité en passant d'une frange à la suivante.

Digitized by Google

(ce peuvent être les bandes d'un spectre cannelé), il suffira, on le voit aisément, de relever les distances du point observé à trois de ces franges pour en déduire l'excédent fractionnaire cherché soit par une construction graphique, soit par l'emploi d'une formule empirique.

Si les franges se présentent sous forme d'anneaux concentriques, le point observé est toujours le centre de ces anneaux. On peut toujours poser, ρ étant la distance d'un point du champ au centre, et m l'ordre d'interférence correspondant,

$$m = a + b\rho^2.$$

La mesure des diamètres de deux anneaux suffira pour déterminer les constantes a et b. La constante a n'est, il est vrai, connue qu'à un nombre entier près, mais sa partie fractionnaire n'est autre que l'excédent fractionnaire cherché.

2° Imaginons que, par le déplacement lent et mesurable d'une pièce appropriée (compensateur), on puisse faire varier progressivement la différence de marche des ondes interférentes. On pourra amener le point considéré à prendre un aspect facilement reconnaissable, à correspondre à un maximum ou à un minimum d'intensité. L'excédent fractionnaire se déduit aisément du déplacement du compensateur nécessaire pour produire cet effet si l'on a soin, chaque fois, de l'étalonner, c'est-à-dire de déterminer le déplacement du compensateur qui correspond à l'introduction d'un retard égal à une longueur d'onde.

II. Soit ε l'excédent fractionnaire ainsi déterminé. Entre la longueur e, la longueur d'onde λ, le nombre entier p, et l'excédent fractionnaire ε existe une relation de la forme

$$e = (p + \varepsilon)l,$$

en posant, pour simplifier,

$$\frac{\lambda}{h} = l.$$

C'est une relation entre deux inconnues e et p, insuffisante pour déterminer l'une d'elles, et comme l'aspect d'un phénomène interférentiel ne varie que très peu lorsque l'ordre d'interférence en un point donné varie de plusieurs unités, on se trouve absolument

Digitized by Google

dans les mêmes conditions que si, pour mesurer cette longueur, on faisait usage d'une règle soigneusement et finement divisée, mais qui ne porterait aucune trace d'une graduation quelconque permettant de distinguer certains traits particuliers de tous les autres.

On n'est pas plus avancé, en apparence, si l'on effectue, de la même manière et dans les mêmes conditions, une série de mesures analogues en éclairant successivement l'appareil avec diverses radiations simples. On a, en effet, une série d'équations de la forme

$$e = (p_1 + \varepsilon_1) l_1 = (p_2 + \varepsilon_2) l_2 = \ldots,$$

en nombre encore inférieur d'une unité à celui des inconnues.

Il est possible, cependant, ainsi que je l'ai montré le premier [1], de résoudre ce système d'équations en adjoignant aux données expérimentales que l'on possède, non une donnée complémentaire, mais un simple renseignement : il suffit de connaître une valeur approchée e_0 de la longueur e inconnue. Ce renseignement d'ailleurs se joint à ceux que l'on a déjà : toutes les inconnues p_1, p_2, ... sont des nombres entiers. J'exposerai uniquement ici le mode de calcul employé par MM. Michelson et Benoît, plus simple et plus rapide que le mien.

L'équation

$$e_0 = (p'_1 + \varepsilon_1) l_1$$

fournit une valeur approchée p'_1 de l'inconnue p_1. Supposons la valeur e_0 assez exacte pour que p_1 se trouve être ainsi déterminé à quelques unités près.

Soit p''_1 un nombre entier compris entre les limites admissibles. Si l'ordre d'interférence pour la radiation l_1 était $p''_1 + \varepsilon_1$, les ordres d'interférence pour les autres radiations étudiées seraient

$$(p''_1 + \varepsilon_1)\frac{l_1}{l_2}, \quad (p''_1 + \varepsilon_1)\frac{l_1}{l_3}, \quad \ldots,$$

et, par suite, si p''_1 est la valeur exacte de p_1, les parties fractionnaires de tous les nombres ainsi calculés doivent être identiques

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X; 1887; et 7e série, t. XI; 1897.

Digitized by Google

aux excédents fractionnaires observés. Quelques essais suffisent pour montrer que c'est pour l'une seulement des valeurs admissibles de p_1 que se produit cette coïncidence simultanée de tous les excédents fractionnaires observés et calculés.

Un exemple numérique montre la rapidité et la sûreté de ces calculs :

$l_1 = 0^{\mu},64389$, $l_2 = 0^{\mu},50863$, $l_3 = 0^{\mu},48000$, $l_4 = 0^{\mu},46789$,
$\varepsilon_1 = 0,35$, $\varepsilon_2 = 0,79$, $\varepsilon_3 = 0,17$, $\varepsilon_4 = 0,53$.

Ordres d'interférence calculés.

l_1.	l_2.	l_3.	l_4.
1210,35*	1532,22	1623,61	1665,63*
1211,35*	1533,48	1624,95	1667,01
1212,35*	1534,75*	1626,29*	1668,38*
1213,35*	1536,02	1627,63	1669,76

Il est certain, surtout en prolongeant ce Tableau, dont je ne donne qu'un extrait, que la seule valeur admissible de p_1 est $p_1 = 1212$.

III. L'application de cette méthode est toujours délicate; c'est qu'en effet l'étalon de longueur (le pas de la vis d'un sphéromètre par exemple), auquel on doit comparer au préalable la longueur cherchée pour en connaître la valeur approchée, est en général beaucoup trop grand par rapport aux étalons optiques (longueurs d'onde) que l'on doit employer ensuite.

Cette difficulté disparaît dans le cas particulier des franges des lames faiblement argentées, parce qu'il devient possible d'employer simultanément d'autres étalons optiques beaucoup plus grands que les longueurs d'onde, et tout aussi bien définis qu'elles-mêmes (1).

Imaginons, appliquées l'une contre l'autre, deux règles divisées, chacune en parties d'égale longueur, la distance de deux traits consécutifs étant l_1 pour l'une des règles, l_2 pour l'autre ($l_1 > l_2$). Si nous amenons les zéros des deux règles à coïncider, leurs deux systèmes de divisions forment vernier l'un par rapport à l'autre

(1) Perot et Fabry, *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XVI; 1899.

Digitized by Google

et l'on constate l'existence d'une série de coïncidences et de discordances de leurs traits. Coïncidences et discordances caractérisent, permettent de reconnaître certains traits particuliers de l'une ou l'autre règle, aussi bien que si on les avait marqués d'un signe distinctif quelconque.

A un autre point de vue, la distance de deux coïncidences ou discordances consécutives (longueur de coïncidence) constitue un nouvel étalon de longueur, plus grand que les étalons primitifs, dont la longueur L est donnée par

$$L = (n_0 - 1)\, l_1 = n_0 l_2 = \frac{l_1 l_2}{l_1 - l_2}.$$

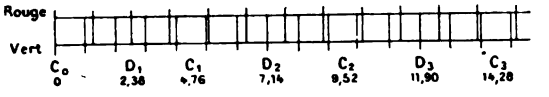
Elle comprend un nombre n_0 de divisions de la seconde règle exprimé par

$$n_0 = \frac{l_1}{l_1 - l_2}.$$

La $q^{\text{ième}}$ coïncidence correspond à la division $n = n_0 q = \frac{q l_1}{l_1 - l_2}$ de la seconde règle.

Il est bien certain que s'il n'existe pas de commune mesure entre l_1 et l_2, les valeurs de n ainsi calculées ne seront jamais entières; cela indique simplement que les coïncidences ne sont qu'approchées. Dans ce cas, comme en C_1, C_2, C_3 dans la *fig.* 1,

Fig. 1.



deux traits de l'une des règles se trouvent, en cette région, compris entre deux traits consécutifs de l'autre.

Cette complication apparente est au contraire avantageuse : les diverses coïncidences ne se présentent pas sous le même aspect; on peut arriver à les distinguer les unes des autres et à juger, d'après leur apparence, de la valeur de la partie fractionnaire du nombre n [1].

---

[1] La *fig.* 1 correspond à $l_1 = 0^{\mu},6438472\,2$, $l_2 = 0^{\mu},5085824\,0$ (longueurs d'ondes des radiations rouge et verte du cadmium). On a inscrit les valeurs de n correspondant aux coïncidences et discordances successives.

Digitized by Google

Il est facile de voir que l'on réalise des phénomènes absolument de même nature, obéissant aux mêmes lois, si la source productrice de franges d'interférence émet une radiation complexe formée de deux radiations simples, les deux systèmes correspondants de franges jouant le même rôle que les deux systèmes de division des deux règles. Mais coïncidences ou discordances ne sont discernables que si les franges sont étroites. La méthode n'est donc applicable qu'aux franges des lames faiblement argentées.

On peut évidemment définir l'ordre de coïncidence en un point de l'espace, comme nous avons défini l'ordre d'interférence : ses valeurs entières p, correspondent aux vraies coïncidences, ses valeurs, de la forme $\frac{2p+1}{2}$, aux discordances.

Parmi les étalons de cette nature, ceux qu'il est particulièrement commode d'employer sont les suivants :

1° Les coïncidences des deux radiations jaunes du mercure (émises dans le vide). La longueur de coïncidence, en désignant par V la longueur d'onde de la raie verte du cadmium, est

$$L_1 = 311,9V = 0^{mm},1586;$$

2° Les coïncidences des radiations vertes du cadmium et verte du mercure

$$L_2 = 14,56515V;$$

3° Les coïncidences des radiations rouge et verte du cadmium

$$L_3 = 4,759901V;$$

4° La longueur d'onde de la raie verte du cadmium

$$V = 0^{\mu},50858240.$$

Je crois inutile d'exposer ici en détail le mode opératoire et le procédé de calcul employé par les auteurs, mon but étant seulement d'exposer le principe de la méthode. Je signalerai seulement ce fait important que, grâce à la grandeur du premier de ces étalons, il suffit de connaître, à $\frac{1}{20}$ de millimètre près, la longueur étudiée pour en déduire sans ambiguïté la partie entière de l'ordre de coïncidence correspondant, ce qui permet d'achever le calcul.

Signalons toutefois une difficulté. Si les franges ont la forme d'anneaux concentriques, on ne saurait distinguer simultanément dans le champ les diverses coïncidences ou discordances que l'on

Digitized by Google

doit observer. Il est donc nécessaire de les faire apparaître successivement par le déplacement lent et mesurable de l'une des lames argentées. Cette méthode semble donc inapplicable à la mesure d'une longueur fixe, mais nous verrons plus loin comment on peut tourner cette difficulté.

IV. Les opérations que je viens de décrire sont toujours délicates; elles peuvent devenir impraticables si l'ordre d'interférence est très élevé par suite, tout à la fois, du resserrement des franges et du défaut d'homogénéité de la lumière éclairante.

De là l'importance de méthodes permettant de constater, soit que deux longueurs sont égales, soit qu'elles sont entre elles dans un rapport simple connu. Elles devront permettre de vérifier que ce rapport est rigoureux ou simplement approché et, dans ce dernier cas, de combien il s'en écarte.

Les services que nous pouvons en attendre sont multiples. Elles nous permettront de mesurer des longueurs dont l'étude directe serait impossible. Elles nous permettront, dans le cas où cette étude directe est possible, de la simplifier, car de la mesure relativement facile d'une petite longueur nous pourrons déduire, même par une détermination grossière, une valeur assez approchée d'une longueur beaucoup plus grande, pour pouvoir appliquer à cette dernière les méthodes générales qui ont été exposées. Elles nous permettront enfin de prendre la copie d'une longueur fixe au moyen d'un appareil à épaisseur variable, c'est-à-dire de faire disparaître la difficulté signalée en dernier lieu.

La description des diverses méthodes imaginées à cet effet, variables avec la disposition des appareils, trouvera mieux sa place lorsqu'on décrira ces appareils eux-mêmes. Il est utile cependant d'indiquer dès à présent, parce que nous n'aurons pas l'occasion d'y revenir, la méthode employée dans le cas des lames à faible argenture. On utilise, à cet effet, les franges de superposition [1].

Imaginons, placés l'un à la suite de l'autre, deux systèmes producteurs de franges des lames argentées, disposés de telle sorte qu'ils donnent l'un et l'autre des franges nettes. Parmi les ondes

---

[1] Brewster, *Edinb. Trans.*, t. VII; 1817, et Meslin, *Journal de Physique*, p. 495; 1894.

Digitized by Google

susceptibles d'interférer, considérons, d'une part, celle qui, après avoir subi q_1 réflexions à l'intérieur du premier, d'épaisseur e_1, est directement transmise par le second et, d'autre part, celle qui, directement transmise par le premier, a subi q_2 réflexions à l'intérieur du second, d'épaisseur e_2. Ces deux ondes présenteront une différence de marche $2(q_1 e_1 - q_2 e_2)$ qui sera nulle si l'on a (q_1 et q_2 étant des nombres entiers)

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{q_2}{q_1}.$$

Si les deux systèmes de lames sont tous deux à surfaces planes et parallèles, disposés parallèlement entre eux, on obtiendra en lumière blanche, dans ces conditions, une teinte blanche uniforme d'un emploi peu commode. Il est alors préférable d'incliner très légèrement d'un angle égal et en sens contraire les deux systèmes interférentiels, afin de faire apparaître des franges qui sont rectilignes. La condition $\frac{e_2}{e_1} = \frac{q_1}{q_2}$ est satisfaite si la frange centrale blanche, reconnaissable à son absence de coloration, passe par le point du champ qui correspond à la bissectrice des normales aux deux systèmes de lames.

Ces franges sont d'autant moins nettes que le rapport $\frac{q_1}{q_2}$ est plus compliqué. Elles sont utilisables si ce rapport est égal à 1, 2, 3 ou 4.

On peut appliquer cette méthode à la mesure de petites épaisseurs uniformes ou non : on projette l'image de la lame mince à étudier sur une lame mince étalon prismatique (comprise entre deux lames de verre mastiquées sur les bords). Cet étalon est muni d'une division tracée sur l'argenture. Après avoir constaté la production, en un point donné de cet étalon, d'une frange blanche, on procède, aussitôt après, par les méthodes décrites, à la détermination de l'épaisseur de l'étalon en ce point.

V. Il est indispensable, pour pouvoir, par ces méthodes, calculer la partie entière d'un ordre d'interférence, de connaître les données numériques dont on fait usage, à savoir les rapports $\frac{l_1}{l_2}$, $\frac{l_1}{l_3}$, ..., avec une exactitude d'autant plus grande que cet ordre d'interférence est plus élevé. Or, presque toujours les données que l'on possède tout d'abord à ce sujet sont insuffisantes.

Digitized by Google

Il est heureusement possible [1] de corriger progressivement les données primitives. Quelque insuffisantes, en effet, que soient ces données, il sera possible, en opérant sur une épaisseur assez faible, de déterminer sans ambiguïté les parties entières p_1, p_2, p_3, ..., des ordres d'interférence correspondant aux radiations simples employées. La relation

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{p_2 + \varepsilon_2}{p_1 + \varepsilon_1}$$

nous fournira alors une nouvelle valeur du rapport $\frac{l_1}{l_2}$ plus exacte que celle d'où nous sommes partis, suffisante pour aborder l'étude d'une épaisseur double. Cette dernière nous permettra de corriger à nouveau cette même donnée, et ainsi de suite.

C'est là, assurément, la méthode la plus précise que l'on connaisse pour déterminer les rapports des longueurs d'onde.

CHAPITRE III.

MESURES.

L'exposé préliminaire qui a été fait des méthodes générales nous facilitera celui de leurs applications : 1° à la comparaison des étalons optiques (longueurs d'onde) à l'étalon prototype du mètre; 2° à la mesure de longueurs et en particulier d'épaisseurs.

I. De ces deux problèmes, le premier a été résolu par le travail fait, au Bureau international des Poids et Mesures, par M. Michelson, avec la collaboration de M. R. Benoît [2]. Ils ont mesuré une longueur étalon de 10^{cm} environ, d'abord en fonction des longueurs d'onde des trois radiations rouge, verte et bleue du cadmium, puis en fonction de l'étalon du mètre. Cette longueur est la distance des surfaces réfléchissantes de deux miroirs A, A′ de verre argenté, plans, placés en retrait l'un au-dessus de l'autre; on peut les amener au parallélisme parfait par la déformation de ressorts r qui déplacent deux des points d'appui de l'un des miroirs.

---

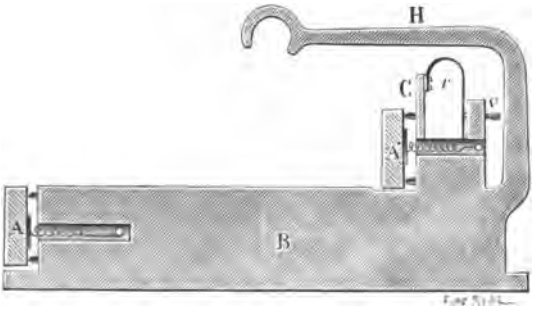
(1) Mace de Lepinay, *loco citato*, p. 11; 1887.

(2) *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XI; 1894.

Digitized by Google

Les franges que l'on observe sont celles qui prennent naissance dans les deux lames d'air comprises entre l'un ou l'autre de ces

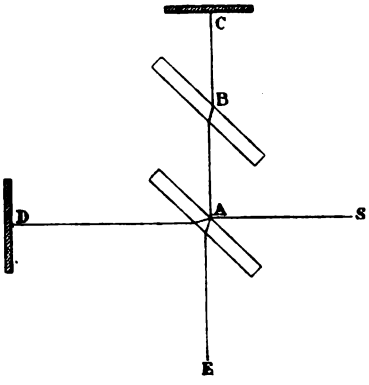
Fig. 2.



miroirs et une surface plane réfléchissante appelée *plan de référence*.

Cette surface est en réalité virtuelle. La *fig.* 3 donne une coupe

Fig. 3.



schématique de l'appareil : C est l'un ou l'autre des miroirs de l'étalon à mesurer; D est la surface plane argentée, dont l'image constitue le plan de référence; A et B sont deux lames planes, identiques, dont l'une est faiblement argentée sur la face A, de manière à égaliser les intensités sur les ondes réfléchies et transmises. Si l'on suit la marche d'une onde plane issue de la source S, on constate qu'elle se dédouble en A en deux ondes qui, après avoir parcouru, l'une le trajet ABCBA, l'autre le

Digitized by Google

trajet ADA, se superposent après avoir subi le même nombre de réflexions et de réfractions. Ces deux trajets sont optiquement équivalents si les distances AD et AC sont géométriquement égales. Dans tous les cas, on observe des franges identiques à celles qui seraient produites dans la lame d'air comprise entre le miroir C et la surface, constituant le plan de référence R, symétrique de D par rapport au plan A. Ce sont des anneaux à l'infini si les surfaces C et R sont parallèles, les franges localisées des lames minces si ces surfaces sont voisines et légèrement inclinées l'une sur l'autre. Pour repérer ces franges localisées qui peuvent être rendues visibles en lumière blanche, puisque les deux surfaces réfléchissantes peuvent se couper, le miroir D porte, tracé sur l'argenture, un quadrillage visible dans les figures suivantes. Ajoutons que le miroir D ainsi que l'étalon à mesurer sont portés par des chariots mobiles au moyen de vis micrométriques de grande longueur.

La détermination de la longueur de l'étalon se ramène à celle de l'ordre d'interférence au centre des anneaux que l'on obtiendrait entre deux surfaces planes, parallèles, réfléchissantes, qui auraient pour distance celle des miroirs de l'étalon. Or, cet ordre d'interférence est égal à la différence algébrique des ordres d'interférence aux centres des anneaux que l'on obtient simultanément entre le plan de référence et les deux miroirs de l'étalon. Sa partie fractionnaire, en particulier, se déduit immédiatement des excédents fractionnaires aux centres des deux systèmes d'anneaux. On mesure ces derniers par une méthode de compensation. La lame B est, à cet effet, susceptible de petits déplacements mesurables autour d'un axe vertical. On a ainsi le moyen de modifier progressivement le chemin optique de l'une des ondes interférentes.

Si l'on a, de la sorte, déterminé les excédents fractionnaires correspondant à la longueur de l'étalon pour les trois radiations rouge, verte et bleue du cadmium, on a les éléments nécessaires pour achever le calcul par la méthode connue (Chap. II, § 2), mais à la condition : 1° de connaître une valeur approchée de la longueur de cet étalon; 2° de connaître avec une exactitude suffisante les rapports des longueurs d'onde des radiations employées.

De là résulte la nécessité d'avoir effectué des mesures préliminaires sur une série convenable d'étalons plus courts. Ces étalons,

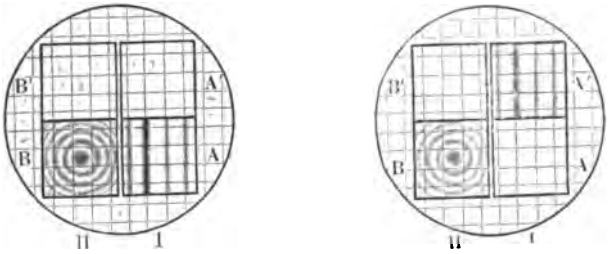
Digitized by Google

au nombre de neuf, présentaient des épaisseurs décroissant en progression géométrique de raison $\frac{1}{2}$, variant de 10^{cm} (étalon IX) à $\frac{10^{cm}}{2^8}$ (étalon I).

La mesure définitive de chacun d'eux s'effectuait par la méthode dont je viens d'indiquer le principe. Les méthodes employées pour la mesure préliminaire, approchée, de chacun d'eux, ont été les suivantes :

Étalon I. — A côté de cet étalon, on en dispose un second, donnant des anneaux entre le plan de référence et l'un de ses miroirs B (*fig.* 4). L'étalon I est, au contraire, légèrement incliné

Fig. 4.



sur le plan de référence. Nous pourrons, en déplaçant ce dernier, l'amener à intersecter successivement les surfaces A, puis A', ce que nous reconnaîtrons à l'apparition, sur la surface intersectée, des franges localisées visibles en lumière blanche. Si nous observons d'autre part, en lumière rouge du cadmium, les anneaux à l'infini, produits par le miroir B, et si nous comptons le nombre relativement faible (1212) des anneaux qui disparaissent au centre lorsque l'on passe de l'une de ces positions du plan de référence à l'autre, ce nombre est, à quelques unités près, ce qui suffit, la partie entière de l'ordre d'interférence correspondant à l'épaisseur de cet étalon.

Pour procéder aux mesures définitives, il suffit de rectifier l'orientation de l'étalon par rapport au plan de référence [1].

---

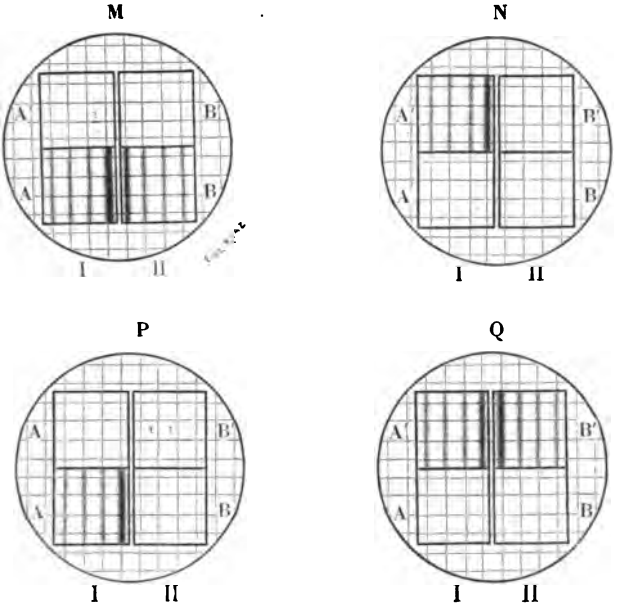
[1] L'exemple donné p. 116 correspond précisément à cette mesure de l'étalon I.

Digitized by Google

Autres étalons. — La mesure préliminaire des autres étalons se trouve singulièrement simplifiée par l'application d'une ingénieuse méthode de duplication (Chap. II, § 4).

Soit à comparer les longueurs des étalons I et II, sensiblement doubles l'un de l'autre (*fig.* 5). Nous les disposerons côte à côte,

Fig. 5.



l'un étant fixe, l'autre, le plus court, mobile au moyen de la vis micrométrique, et nous les inclinerons d'angles petits et égaux dans le même sens par rapport au plan de référence. Nous effectuerons alors les opérations suivantes :

1° Par le déplacement à la fois du plan de référence et de l'étalon mobile, apparition simultanée des franges en lumière blanche sur les miroirs inférieurs A et B des deux étalons (aspect M).

2° Par le déplacement du plan de référence, apparition des franges en lumière blanche sur le miroir supérieur A′ de l'étalon le plus court. Le plan de référence a été transporté d'une quantité sensiblement égale à la longueur de cet étalon (aspect N).

3° Par le déplacement de l'étalon court, nouvelle apparition

Digitized by Google

des franges en A (aspect P). Cet étalon a été de la sorte transporté d'une quantité sensiblement égale à sa propre longueur.

4° Par le déplacement du plan de référence, apparition des franges sur le miroir supérieur A′ de l'étalon I. On s'est trouvé de la sorte avoir transporté le plan de référence, de la première de ses positions à la dernière, d'une quantité sensiblement égale au double de la longueur de l'étalon le plus court et, par suite, sensiblement égale à celle de l'étalon le plus long. Si donc ce dernier a été convenablement établi, on devra se trouver réaliser l'aspect Q; les franges apparaissent simultanément sur les deux miroirs supérieurs A′ et B′. En réalité, lorsque les franges apparaissaient sur l'un, on pouvait toujours les faire apparaître sur l'autre par le jeu du compensateur. On voit que l'on pouvait déduire ainsi une valeur approchée de chacun des étalons de la valeur connue de l'étalon précédent.

Il est important de remarquer que ces expériences de comparaison des étalons entre eux ont pour but uniquement de fournir des renseignements. La mesure définitive de l'étalon IX est donc indépendante de toute la série des mesures antérieures.

Comparaison de l'étalon IX à l'étalon du mètre. — On voit qu'il est possible de faire subir à un étalon un déplacement égal à sa longueur ou qui en diffère d'une quantité facilement mesurable. S'il est nécessaire de la mesurer, après avoir reconnu la frange sombre centrale en lumière blanche, on substitue à cette dernière la lumière jaune du sodium, puis on amène, par le jeu du compensateur, cette frange centrale à coïncider avec l'un des traits verticaux, toujours le même, du plan de référence. On mesure de la sorte la quantité très petite dont il resterait à déplacer, soit le plan de référence, soit l'étalon, pour amener les deux surfaces réfléchissantes à se couper suivant la ligne qui se projette sur ce trait.

Il est facile enfin de tenir compte de l'inclinaison de l'étalon sur le plan de référence, que l'on peut déduire de la largeur des franges.

En répétant dix fois consécutives cette opération sur l'étalon IX, on se trouve lui avoir fait subir un déplacement total, voisin de 1^m, exactement connu en fonction des trois longueurs d'onde des

Digitized by Google

radiations rouge, verte et bleue du cadmium. Il s'agit de comparer d'autre part ce déplacement à la distance des deux traits d'une copie connue de l'étalon prototype du mètre.

L'étalon IX est muni, à cet effet, d'un index latéral faisant corps avec lui, auquel est fixé un bouton de nickel poli, sur la surface duquel est tracé un trait parallèle aux miroirs. Ce trait, dans ses deux positions extrêmes, vient se placer à proximité des traits extrêmes de l'étalon du mètre. Deux microscopes fixes, à oculaires micrométriques, permettent d'observer la distance des deux traits visibles simultanément dans le champ. Une même longueur, voisine de 1^m, se trouve donc finalement avoir été mesurée, d'une part, en longueurs d'onde, d'autre part, en fonction du mètre.

Le résultat de plusieurs séries concordantes de mesures est le suivant :

Air à la pression normale et à 15° du thermomètre en verre dur.

$$\begin{aligned} 1^m &= 1553163{,}5\,R, & R &= 0^\mu{,}64384722,\\ &= 1966249{,}7\,V, & V &= 0^\mu{,}50858240,\\ &= 2083372{,}1\,B, & B &= 0^\mu{,}47999107. \end{aligned}$$

Chacun de ces nombres paraît exact au moins à $\frac{1}{1000000}$ près.

II. Les expériences qui viennent d'être décrites peuvent être considérées comme ayant eu pour but la mesure en longueurs d'onde d'une longueur à traits, définie par la distance de deux traits parallèles. M. R. Benoît, d'autre part, a appliqué les mêmes méthodes à la détermination optique de longueurs à traits plus courtes [1^{mm} et 1^{cm}] (1). Il reste à exposer les méthodes qui permettent de mesurer optiquement une longueur à bout, c'est-à-dire l'épaisseur d'un corps solide. Trois méthodes ont été employées.

Méthode des franges de Talbot (2). — La moitié du faisceau issu d'une fente éclairée par la lumière solaire traverse, au voisinage du bord, la lame à mesurer, d'indice n, l'autre l'air. La lumière tombe ensuite sur un réseau concave de Rowland de $3^m,15$

(1) *Journal de Physique*, t. VII, p. 57; 1898.

(2) Macé de Lépinay, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, 1887; 7e série, t. V, 1895; et 7e série, t. XI, 1897.

Digitized by Google

de rayon. On observe les franges de Talbot obtenues, au moyen d'un oculaire micrométrique. On a, dans ce cas,

$$\frac{\Delta}{\lambda} = (n-1)\frac{e}{\lambda}, \qquad h = \frac{1}{n-1}.$$

Les radiations utilisées correspondent à six raies très fines du spectre solaire, convenablement réparties entre les raies B et F. Parmi ces raies ont été choisies deux raies du fer, très nettes, très voisines de la raie verte du cadmium qu'elles encadrent. Des ordres d'interférence correspondant à ces deux raies du fer, on déduit celui qui correspond à la raie du cadmium. Les épaisseurs étudiées se trouvent donc mesurées en fonction de la longueur d'onde de cette dernière radiation.

Il est inutile de revenir sur les méthodes employées pour la mesure des excédents fractionnaires des ordres d'interférence et sur le calcul de leurs parties entières. Disons seulement que la valeur approchée des épaisseurs était déduite par une véritable méthode spéciale de duplication des épaisseurs connues de lames plus minces.

Cette méthode a été appliquée, en dernier lieu, à la mesure des dimensions d'un cube de quartz de 4^{cm} environ de côté, destiné à la détermination de la masse du décimètre cube d'eau. Grâce aux perfectionnements apportés par l'auteur dans la mesure des indices et à l'emploi d'un grand goniomètre construit par Brunner, l'approximation obtenue a pu atteindre $0^{\mu},08$.

De pareilles mesures absolues, qui ne donnent l'épaisseur de la lame qu'en un nombre restreint de régions, doivent être complétées par l'étude de ses irrégularités et le tracé des courbes d'égale épaisseur. On obtient ce résultat au moyen de la même méthode interférentielle, mais en séparant, sur une partie de leur trajet, les deux faisceaux interférentiels [1]. La lame étant mobile dans deux directions rectangulaires, normales l'une et l'autre au faisceau qui la traverse, on peut aisément mesurer le déplacement d'une frange dans le spectre, lorsqu'on substitue à une région

[1] La méthode adoptée fut celle de M. Mascart (*Journal de Physique*, 1874, p. 310).

Digitized by Google

étalonnée une série d'autres régions convenablement choisies, et en déduire les différences correspondantes d'épaisseur.

La méthode des franges de Talbot est la première en date; elle est d'une application commode, mais elle présente l'inconvénient de reposer sur la détermination préalable d'une donnée auxiliaire, un indice de réfraction.

Méthode des lames argentées. — C'est la raison pour laquelle MM. Fabry, Macé de Lépinay et Pérot [1] ont repris l'étude du même cube en utilisant les propriétés des lames faiblement argentées. Je ne donnerai ici que le principe de leur méthode, avec les quelques simplifications qu'ils seraient amenés à y apporter aujourd'hui.

Deux disques de verre argentés, plans, comprennent entre eux le cube. Leur distance est à peine supérieure à la dimension qu'il s'agit de mesurer, et leur diamètre est suffisant pour que le cube laisse libres, vis-à-vis de chacune de ses faces latérales, quatre segments dans lesquels peuvent se produire les anneaux à l'infini.

De la parfaite régularité de chacun de ces systèmes d'anneaux et de leur complète identité de coloration lorsqu'on emploie pour les produire la radiation complexe du cadmium, il est permis de conclure au parallélisme parfait des deux disques. Il suffit, dans ces mêmes conditions, de changer le mode d'observation pour distinguer les franges localisées dans les deux lames minces comprises entre les faces du cube et chacun des deux disques.

Il est possible dès lors, en utilisant les franges de superposition (*voir* Chap. II, § 4) : 1° de copier l'épaisseur d'air comprise entre les deux disques au moyen d'un appareil de même nature à épaisseur variable; 2° de copier les épaisseurs des deux lames minces en des points bien repérés au moyen de lames minces prismatiques graduées. Ces trois copies peuvent être, après coup, étalonnées par les méthodes connues. Toutes ces opérations, fait à signaler, ne demandent que quelques minutes.

Pour ces mesures absolues, les faces du cube ne sont pas argentées, afin d'éviter les changements de phase par réflexion.

La même installation permet (en argentant au contraire les

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVIII, p. 1317; 1899.

Digitized by Google

faces du cube pour obtenir des franges plus nettes) de photographier les franges des deux mêmes lames minces en utilisant à cet effet la radiation violette du mercure. De la forme des franges ainsi obtenues, on déduit facilement celle des courbes d'égale épaisseur pour les faces étudiées du cube.

Emploi de l'appareil de Michelson. — M. P. Chappuis [1], pour mesurer les dimensions d'un cube de verre de 5^{cm} de côté, destiné également à la détermination de la masse du décimètre cube d'eau, emploie la méthode de M. Michelson. Il est facile, en effet, de constituer un dispositif analogue à celui des étalons qui ont été décrits (*fig.* 2), en plaçant le cube devant un plan de verre qu'il ne recouvre que partiellement. La partie libre de ce plan ainsi que la face antérieure du cube sont argentées et sont amenées au parallélisme. Nous savons en mesurer la distance par la méthode de M. Michelson. D'autre part, entre la partie recouverte du plan et la face postérieure du cube (dénuées l'une et l'autre d'argenture), prennent naissance des franges localisées des lames minces, dont nous savons déterminer l'ordre en chaque point. Il s'ensuit aisément le calcul de l'épaisseur correspondante du cube.

Pour permettre de juger des services que peuvent rendre de pareilles méthodes de mesure d'épaisseurs, j'indiquerai les résultats relatifs à la masse du décimètre cube d'eau distillée à 4°, de ces trois séries d'expériences :

	kg
Macé de Lépinay.....	0,999954
Fabry, Macé de Lépinay, Pérot.....	0,999974
Chappuis.....	0,999976

Avant les recherches de ces dernières années, l'incertitude sur ce nombre montait à plus de $0^{g},1$ [2].

Je n'ai pu, dans cette étude, que signaler quelques-unes des applications des phénomènes d'interférence aux mesures de précision. Mon but était principalement d'exposer les méthodes générales.

---

(1) *Comité international des Poids et Mesures* (*Procès-verbaux*, 1897, p. 66).
(2) *Voir* p. 96 ci-dessus.

Digitized by Google

L'ÉCHELLE THERMOMÉTRIQUE NORMALE

ET

LES ÉCHELLES PRATIQUES

POUR LA MESURE DES TEMPÉRATURES,

PAR P. CHAPPUIS,

PHYSICIEN DU BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES.

La grande importance de la température dans la plupart des phénomènes physiques et chimiques a provoqué, depuis longtemps, des recherches faites en vue de perfectionner les procédés employés à sa mesure. Ces procédés sont généralement imposés par les conditions des expériences : intervalle de température à mesurer, précision exigée dans le résultat, dimension des bains ou des espaces à explorer. Or, dans chaque cas particulier, les résultats sont exprimés dans une échelle arbitraire, qui dépend du phénomène auquel les températures sont rapportées : dilatation d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide, variation de résistivité d'un métal, pouvoir thermo-électrique, rayonnement, etc., de telle sorte que les données des expériences ne peuvent avoir une portée générale que lorsque les mesures immédiates ont été préalablement ramenées à une échelle bien définie.

Pour rendre possible cette réduction dans les cas les plus importants de la pratique, on a entrepris, dans divers établissements scientifiques, des recherches systématiques qui ont puissamment contribué à l'unification des mesures de la température; il a semblé intéressant de résumer brièvement ici l'ensemble des

Digitized by Google

résultats ainsi obtenus; je ne mentionnerai que les travaux relatifs aux mesures des températures basses ou moyennes, la Pyrométrie faisant l'objet d'un Rapport spécial.

Échelle normale des températures.

Les comparaisons effectuées au Bureau international (1) des Poids et Mesures entre différents thermomètres à gaz ont montré que les échelles thermométriques de l'azote, de l'acide carbonique et de l'hydrogène présentent entre elles des différences systématiques, assez faibles il est vrai, mais susceptibles d'être mesurées avec précision, grâce aux perfectionnements introduits dans la mesure des pressions.

Comme, de tous les gaz étudiés, l'hydrogène est celui qui se rapproche le plus de l'état gazeux parfait, son échelle thermométrique doit vraisemblablement se rapprocher beaucoup de l'échelle absolue des températures. Toute considération pratique mise à part, le choix de l'hydrogène comme substance thermométrique paraît donc tout indiqué.

Ainsi se justifie la décision prise par le Comité international des Poids et Mesures, en octobre 1887, d'adopter *comme échelle thermométrique normale l'échelle centigrade du thermomètre à hydrogène,* ayant pour points fixes la température de la glace pure fondante (0°) et celle de la vapeur d'eau distillée en ébullition sous la pression atmosphérique normale (100°), l'hydrogène étant pris sous la pression manométrique initiale de 1 mètre de mercure, c'est-à-dire

$$\frac{1000}{760} = 1,3518$$

de la pression atmosphérique normale (2).

Cette définition pourrait être étendue sans inconvénient aux pressions initiales inférieures à 1 mètre; car, en se raréfiant, l'hydrogène tend à se rapprocher de l'état parfait. Elle peut s'appliquer, non seulement au thermomètre à hydrogène *sous volume constant,* mais aussi au thermomètre *sous pression constante.*

---

(1) P. Chappuis, *Trav. et Mém. du Bureau international,* t. VI.
(2) *Voir* Guillaume, *Les unités de mesure : Rapports,* t. I, p. 82.

Digitized by Google

Il résulte en effet de mes expériences sur un thermomètre à hydrogène, qui pouvait être employé à volonté sous volume constant ou sous pression constante ([1]), que les indications de ces deux thermomètres sont identiques.

Les déterminations relatives à la dilatation de l'hydrogène ont donné pour le coefficient sous pression variable

$$\beta = 0,0036624 \text{ ([2])},$$

et pour le coefficient sous volume variable

$$\alpha = 0,0036600.$$

Ces coefficients ont été trouvés au moyen d'un thermomètre dont la pression initiale était sensiblement égale à 1^m de mercure. En appliquant aux résultats ci-dessus les coefficients de variation suivant la pression déterminés par M. Amagat ([3]) et MM. Leduc et Sacerdote ([4]), on peut en déduire les coefficients limites α_{lim} et β_{lim} sous pression nulle ([5]). On trouve ainsi, comme l'a montré M. D. Berthelot ([6]):

$$\alpha_{lim} = 0,0036625, \qquad \beta_{lim} = 0,0036624.$$

Ces deux valeurs donnent, pour le zéro absolu dans l'échelle centigrade, la valeur

$$-273^\circ,04 \text{ C}.$$

Quels que soient les avantages de l'échelle normale des températures, il faut reconnaître que l'emploi de l'hydrogène comme

---

([1]) *Procès-Verbaux des Séances du Comité International*, p. 64; 1887, et 1888, p. 26.

([2]) Cette valeur est la moyenne de deux séries de mesures indépendantes dont la première ($\beta = 0,0036625 4$) a été faite avec un réservoir de platine iridié, et l'autre ($\beta = 0,0036621 7$) avec un réservoir de verre dur, dont la dilatation avait été déterminée par une étude préalable.

([3]) Amagat, *Annales de Chimie et de Phys.*, 6e série, t. XXIX, p. 129.

([4]) Leduc et P. Sacerdote, *Comptes rendus*, 2 août 1897, et *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XV, p. 60; 1898.

([5]) Pour le coefficient β la variation est insignifiante; pour α on a

$$\frac{\partial \alpha}{\partial p} = 0,0000018 6,$$

par atmosphère, suivant M. Amagat.

([6]) D. Berthelot, *Comptes rendus*, février 1899, t. CXXVIII, p. 498.

Digitized by Google

substance thermométrique présente, dans la pratique, des inconvénients sérieux. La perméabilité des métaux pour l'hydrogène aux températures élevées, l'action réductrice de ce gaz sur les oxydes ou sur d'autres substances qui entrent dans la composition du verre, empêchent de l'utiliser pour la mesure des températures supérieures à 180° ou 200°. Par contre, l'hydrogène se prête fort bien aux mesures des températures basses dans un intervalle très étendu.

Thermomètres à azote et à air.

Comme les thermomètres à azote et à air ont été employés fréquemment sous différentes formes à des mesures importantes, la détermination de leurs échelles présentait un intérêt particulier. L'échelle du thermomètre à air pouvant être identifiée à celle de l'azote, je me dispenserai de la mentionner spécialement (1). J'examinerai successivement les deux formes du thermomètre à azote.

Thermomètre à azote sous volume constant. — La différence de marche entre l'échelle du thermomètre à azote sous volume constant et l'échelle normale des températures a été étudiée au Bureau international des Poids et Mesures (2) entre — 25° et 100° pour une pression initiale de 1 mètre de mercure environ. Le

Fig. 1.

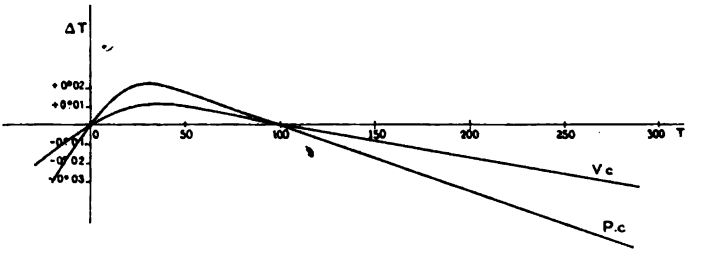


diagramme (*fig.* 1, courbe V.c.) représente cette différence de marche entre les limites indiquées.

(1) *Voir,* à ce sujet, *Comité international des Poids et Mesures. Procès-Verbaux des Séances de* 1888, p. 29.

(2) Chappuis, *Travaux et Mémoires,* t. VI.

Digitized by Google

L'écart entre les deux échelles est peu important, sa valeur maxima entre 0° et 100° est de $\frac{1}{100}$ de degré vers 40°; au-dessous de 0°, il prend des valeurs sensiblement plus fortes.

Les déterminations du coefficient sous volume constant ont donné en moyenne, pour une pression initiale de 1 mètre de mercure,

$$\beta = 0,0036745.$$

Si l'on rapproche cette valeur de celles qui ont été obtenues pour des pressions initiales inférieures (¹)

Pression initiale.....	793,5	$\beta = 0,0036718$
» »	530,8	$\beta = 0,0036683$

on voit que β varie proportionnellement à la pression, et que l'on a $\frac{\partial\beta}{\partial p} = 1,32.10^{-8}$ pour 1^{mm} d'accroissement. Pour une pression initiale très faible, on aurait la valeur limite

$$\beta = 0,0036613,$$

peu différente de celle que l'on a trouvée pour l'hydrogène.

On peut donc admettre qu'à des pressions faibles l'azote se comporte comme l'hydrogène et que, dans ces conditions, son échelle thermométrique se confond avec l'échelle normale des températures. On arrive ainsi à la conclusion suivante :

La différence de marche entre le thermomètre à azote sous volume constant et l'échelle normale des températures varie avec la pression initiale. Nous arriverons à un résultat analogue pour l'acide carbonique.

La forme de la courbe représentant la différence de marche montre que le coefficient β présente, aux températures basses, une variation sensible, qui diminue graduellement et doit tendre vers zéro à une température suffisamment élevée. Voici les coefficients vrais de dilatation déduits de mes expériences :

(¹) Harker et Chappuis, *Phil. Trans.*, t. CXCIV, p. 84, 89, 95.

Digitized by Google

θ.	Coefficients vrais.	θ.	Coefficients vrais.
0°			
0.....	0,00367698	60.....	0,00367400
10.....	0,00367625	70.....	0,00367384
20.....	0,00367561	80.....	0,00367378
30.....	0,00367506	90.....	0,00367381
40.....	0,00367461	100.....	0,00367393
50.....	0,00367426		

Suivant ces résultats, le coefficient vrai de dilatation de l'azote sous volume constant diminuerait jusqu'à la température de 80° puis augmenterait légèrement. Cette augmentation est de l'ordre des erreurs d'observation; elle n'est pas d'accord avec les lois générales des gaz, et l'on doit admettre, comme nous l'avons indiqué, que le coefficient β se rapproche insensiblement d'une valeur limite, distincte de celle qui caractérise la pression nulle et qui semble atteinte un peu au-dessous de 100°. Cette valeur limite peut être évaluée à 0,0036738 pour une pression initiale de 1 mètre.

Cela posé, on reconnaît aisément que l'échelle du thermomètre à azote sous volume constant ayant 1 mètre de pression initiale doit se confondre avec celle du thermomètre à hydrogène pour toutes les températures supérieures à 100°, pourvu que l'on admette, pour le calcul des températures, $\beta = 0,0036738$ et que l'on attribue à la pression initiale, non point la valeur directement observée, mais celle qu'on aurait dû observer si l'azote avait conservé jusqu'à 0° les propriétés d'un gaz parfait. Les valeurs observées étant

$$P_0 = 1^m,000000, \qquad P_{100} = 1,367466,$$

on aurait, pour ce thermomètre parfait,

$$P_0 = 1^m,000063, \quad P_{100} = 1,367466, \qquad \beta = 0,0036738.$$

Le changement de la valeur de P_0 correspond à une variation de température de +0,017 degré. Partant de ces données, on peut calculer la différence de marche entre le thermomètre à azote non corrigé et l'échelle normale pour les températures supérieures à 100° (1).

(1) A la température de 100° et entre 1 et 2 atmosphères la compressibilité de

Digitized by Google

On trouve ainsi :

Température.	Échelle azote — Échelle normale.
0	degré
100	0,000
150	—0,008
200	—0,017
250	—0,026
300	—0,034
350	—0,043
400	—0,051
450	—0,060
500	—0,068

Ces différences sont peu importantes, elles ne dépassent guère les autres erreurs qui affectent inévitablement des observations même très soignées (¹); elles sont représentées, dans le diagramme (*fig.* 1) par la partie rectiligne de la courbe V.c. Dans la plupart des mesures aux températures élevées, pour lesquelles la pression initiale est généralement inférieure à 1 mètre, ces écarts sont encore sensiblement réduits, de sorte qu'on peut les négliger entièrement.

On pourrait aussi, inversant le problème, se proposer de déterminer la différence de marche d'un thermomètre à azote dont la valeur du degré aurait été fixée par l'observation des températures normales 100° et 200°. Les indications de ce thermomètre concorderaient avec l'échelle normale pour toutes les températures supérieures à 80°, elles s'en écarteraient au-dessous pour atteindre à 0° une différence de 0,017 degré suivant les données précédentes qui se rapportent à une pression initiale de 1 mètre.

Ces différences de marche sont représentées dans le diagramme suivant, où les températures normales sont portées en abscisses et

---

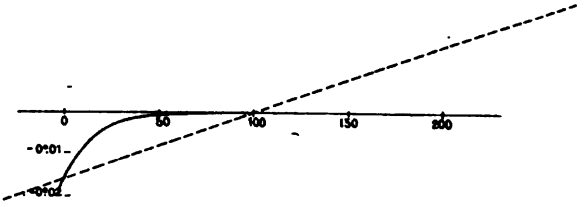
l'azote est moindre que ne l'exige la loi de Mariotte, de sorte que ce gaz se trouve dans des conditions analogues à celles de l'hydrogène pris à la température ordinaire.

(¹) Une source d'erreurs qui affecte principalement les mesures aux températures élevées est l'insuffisance des données sur la dilatation des réservoirs thermométriques dans l'intervalle de température correspondant aux mesures. Il est indispensable, pour perfectionner les mesures, d'étendre les déterminations par les méthodes précises au delà de 100°. Le dilatomètre Fizeau se prêterait à cette étude mieux que le comparateur à dilatation dont MM. Callendar et Griffiths et M. Bedford se sont servis (*Phil. Trans.*, A., p. 167; 1887; *Phil. Mag.*, t. XLIX, p. 90; 1900).

Digitized by Google

les différences en ordonnées. La droite qui joint les points de la courbe entre les ordonnées 0 et 100 représente l'intervalle fondamental réel (0-100) du thermomètre à azote.

Fig. 2.



Thermomètre à azote sous pression constante. — Sous cette forme, le thermomètre à azote se prête mieux que sous volume constant à la mesure des températures élevées.

Le diagramme (*fig.* 1, courbe P.c.) montre la différence de marche de ce thermomètre par rapport à l'échelle normale sous la pression initiale de 1 mètre. La divergence est environ deux fois plus forte que pour le thermomètre à azote sous volume constant.

Les coefficients de dilatation trouvés dans ce cas [1] sont :

Pression initiale 1^m.....	$\alpha_{(0.100)} = 0,0036731$
	$\alpha_{(0.20)} = 0,0036770$
	$\alpha_{(0.40)} = 0,0036750$
» » $1^m,3868$....	$\alpha_{(0.100)} = 0,0036777$

La variation du coefficient α que l'on déduit de ces résultats étant $\frac{\partial\alpha}{\partial P} = 1,19.10^{-3}$ par millimètre, on aurait, pour le coefficient limite,

$$\alpha_{lim} = 0,0036612,$$

valeur qui concorde avec celle déduite pour le coefficient limite β et avec le coefficient de l'hydrogène. Les développements donnés plus haut sur l'échelle du thermomètre à azote sous volume constant s'appliquent également au thermomètre sous pression constante, avec cette différence que les écarts sont à peu près doubles pour une même pression initiale.

---

(1) *Comité international. Procès-verbaux des Seances de* 1888, p. 27. Les valeurs publiées dans cette Note ont été recalculées ultérieurement et ont subi quelques modifications.

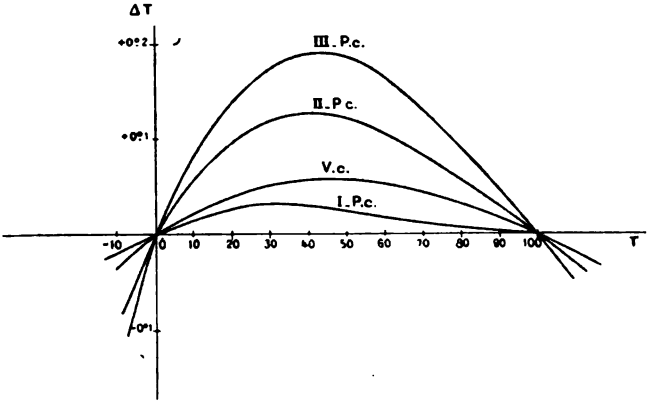
Digitized by Google

Thermomètres à acide carbonique.

Au point de vue de la mesure des températures, le thermomètre à acide carbonique ne présente pas le même intérêt que le thermomètre à azote. Ici encore la différence de marche devient insensible pour les pressions initiales faibles; mais elle atteint des valeurs six fois plus fortes que pour l'azote pris dans les mêmes conditions de pression.

Je me bornerai à indiquer par le diagramme suivant la différence de marche dans les différents cas soumis aux expériences. Les températures normales sont portées en abscisses, les différences de marche en ordonnées.

Fig. 3.



Thermomètre à acide carbonique :

V.c., sous volume constant : pression à $0° = 998^{mm}$;
I, II et III P.c., sous pression constante de 518^{mm}, 998^{mm} et 1387^{mm}.

Des comparaisons faites avec un thermomètre sous volume constant, ayant une pression initiale de 518^{mm}, ont donné à 20° et 40° des écarts, par rapport à l'échelle normale, inférieurs aux erreurs d'observation; on peut donc admettre que, pour cette pression initiale, l'échelle thermométrique de l'acide carbonique se rapproche beaucoup de l'échelle normale des températures.

Digitized by Google

Thermomètres à mercure.

Si l'on pouvait croire, il y a une vingtaine d'années, que le thermomètre à mercure resterait un instrument capricieux et d'une précision absolue médiocre, il n'en est plus de même aujourd'hui. Le cadre de ce Rapport ne me permet de mentionner que quelques-uns des nombreux travaux relatifs au thermomètre à mercure qui ont paru depuis cette époque : je citerai seulement, parmi les auteurs principaux, les noms de MM. Pernet, Thiesen, Crafts, Marek, Benoît et Guillaume. Par une étude systématique fort minutieuse de toutes les causes d'erreurs, on est parvenu à les éliminer successivement et à fixer les règles pratiques qui permettent d'obtenir avec le thermomètre à mercure une précision tout à fait remarquable. On en a fait ainsi un auxiliaire précieux dans une foule de recherches dans lesquelles le thermomètre à gaz ne pourrait être employé sans inconvénient. Je ne saurais résumer les éléments essentiels de l'étude des thermomètres à mercure avec plus de clarté que ne l'a fait M. le Dr Benoît dans son Compte rendu présenté à la première Conférence générale sur les travaux accomplis par le Comité et le Bureau international des Poids et Mesures (1) :

Toute mesure de température par un thermomètre à mercure est, à proprement parler, le résultat de deux lectures sur l'échelle de ce thermomètre, l'une correspondant à la température que l'on veut mesurer, l'autre correspondant à une température déterminée, connue, et qui puisse être obtenue à volonté toujours identique à elle-même par la reproduction d'un phénomène invariable, tel par exemple que la fusion de la glace pure; cette dernière lecture constitue, par définition, le *zéro* de l'échelle. Ce zéro varie dans un même instrument, avec le temps, et avec les conditions dans lesquelles il a été antérieurement placé suivant des lois qui ont longtemps été considérées comme tout à fait confuses et inextricables, mais que l'on est pourtant parvenu à élucider d'une manière à peu près complète. Lorsque le thermomètre est resté pendant un temps suffisamment prolongé à une même température, son zéro prend une position limite, très sensiblement fixe, qui est précisément celle qui doit constituer le point de départ de l'échelle pour l'observation correspondante. Les températures sont donc comptées à partir d'un zéro variable, qui doit

(1) *Travaux et Mémoires*, t. VII, p. 116.

Digitized by Google

être déterminé, dans chaque cas, immédiatement après l'observation dans la réduction de laquelle il doit entrer. L'expérience a prouvé que cette simple règle pratique, qui a été établie en règle générale d'abord par M. Pernet, élimine complètement l'influence des déplacements de l'échelle.

Les deux lectures, celle de la température et celle du zéro, doivent subir l'une et l'autre les trois corrections de *calibrage*, de *pression extérieure* et de *pression intérieure*, qui les ramènent à ce qu'elles auraient été : 1° si les divisions de l'échelle correspondaient à des capacités égales à l'intérieur du tube; 2° si la pression extérieure exercée sur le thermomètre par les milieux ambiants était ramenée à une valeur fixe, toujours la même; enfin 3° si le thermomètre avait été placé horizontalement, c'est-à-dire dans la position où la pression de la colonne mercurielle sur l'intérieur du réservoir est toujours nulle et par conséquent constante pour toute hauteur de cette colonne. La différence des deux lectures, ainsi dûment corrigées, donne le nombre de divisions de l'échelle correspondant à la température à mesurer; il reste à transformer ces divisions en degrés centigrades exacts, ce qui se fait en ajoutant à cette différence une nouvelle correction dite *d'intervalle fondamental*. Ces diverses corrections sont fournies par des Tables préparées d'avance, et résultant d'un travail préliminaire dont l'ensemble constitue l'étude du thermomètre.

Si une partie de la colonne mercurielle du thermomètre émerge des bains ou étuves dont il sert à mesurer la température, il faut, en outre, appliquer à la lecture une correction nouvelle pour la ramener à ce qu'elle aurait été si le thermomètre tout entier avait été exposé à la température en question (1).

Des thermomètres à mercure ainsi étudiés, construits en un verre de même espèce, donnent des indications identiques à quelques millièmes de degré près, ainsi que l'ont suffisamment prouvé les comparaisons directes faites entre un grand nombre d'instruments; mais les thermomètres dont le verre est d'espèce différente présentent entre eux des différences de marche bien caractérisées. Il est donc nécessaire, pour donner aux mesures ainsi faites une valeur scientifique générale, de les rapporter à l'échelle normale des températures par l'application de corrections dites *de réduction à l'hydrogène* dont on trouvera ici un résumé relatif à quelques espèces de verres de compositions connues :

---

(1) Je rappellerai que M. Guillaume a indiqué un moyen pratique de correction pour ainsi dire automatique de l'erreur due à la colonne émergente par l'emploi d'une tige correctrice.

Digitized by Google

Corrections de différence de marche des thermomètres à mercure par rapport à l'échelle normale des températures.

$$\theta_{\text{hydrogène}} = \theta_{\text{mercure}} + \text{correction.}$$

Température normale.	Verre dur (1).	Verre d'Iéna (2) 16 III.	Verre d'Iéna (2) 59 III.	Cristal dur français (3).	Cristal anglais (4).
°	deg	deg	deg	deg	deg
— 35	+0,359	+0,40	+0,23	"	"
— 30	+0,290	+0,32	+0,18	"	"
— 25	+0,226	+0,25	+0,14	"	"
— 20	+0,168	+0,19	+0,10	"	"
— 15	+0,117	+0,13	+0,07	"	"
— 10	+0,072	+0,08	+0,04	"	"
— 5	+0,033	+0,04	+0,02	"	"
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
+ 5	—0,028	—0,030	—0,014	—0,035	—0,005
+ 10	—0,052	—0,055	—0,024	—0,064	—0,009
+ 15	—0,070	—0,075	—0,031	—0,087	—0,009
+ 20	—0,085	—0,090	—0,035	—0,107	—0,009
+ 25	—0,095	—0,102	—0,037	—0,120	—0,006
+ 30	—0,102	—0,109	—0,038	—0,130	—0,002
+ 35	—0,106	—0,113	—0,036	—0,136	+0,002
+ 40	—0,107	—0,115	—0,034	—0,138	+0,007
+ 45	—0,106	—0,113	0,030	—0,137	+0,012
+ 50	—0,103	—0,109	—0,026	—0,234	+0,016

(1) Les nombres de cette colonne sont tirés des *Études sur le thermomètre à gaz.* (CHAPPUIS, *Travaux et Mémoires du Bureau international,* t. VI, p. 116.) Pour les températures supérieures à 100°, voir *Comité international, Procès-verbaux des Séances de* 1895, p. 44.

(2) Pour le verre 16 III les valeurs indiquées sont les moyennes résultant des comparaisons effectuées à la Physikalisch-Technische Reichsanstalt par MM. Thiesen, Scheel, Sell d'une part, et d'autre part au Bureau international par M. Guillaume. Les corrections du verre 16 III et du 59 III sont données par M. Scheel (*Wied. Ann.,* t. LVIII, p. 168; 1896).

Pour les températures supérieures à 100°, on a appliqué aux valeurs indiquées par M. Wiebe (*Zeitschrift für Instrumentenkunde,* t. X, p. 245), et qui se rapportent au thermomètre à air, une correction pour la réduction à l'échelle normale.

(3) Les valeurs pour le cristal dur français sont tirées du *Traité de Thermométrie de précision* de M. Guillaume, p. 329; 1889.

(4) Ces nombres m'ont été communiqués par M. Guillaume, d'après des documents non encore publiés.

Digitized by Google

Température normale.	Verre dur.	Verre d'Iéna 16 III.	Verre d'Iéna 59 III.	Cristal dur français.	Cristal anglais.
°	deg	deg	deg	deg	deg
+ 55	—0,097	—0,104	—0,021	—0,128	+0,011
+ 60	—0,090	—0,096	—0,016	—0,019	+0,014
+ 65	—0,082	—0,087	—0,012	—0,109	+0,026
+ 70	—0,072	—0,076	—0,008	—0,097	+0,028
+ 75	—0,062	—0,065	—0,004	—0,084	+0,027
+ 80	—0,050	—0,053	—0,001	—0,069	+0,026
+ 85	—0,038	—0,040	+0,001	—0,053	+0,022
+ 90	—0,026	—0,027	+0,002	—0,036	+0,017
+ 95	—0,013	—0,014	+0,002	—0,018	+0,009
+100	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
+110	+0,037	+0,03	0,00	"	"
+120	+0,063	+0,05	0,00	"	"
+130	+0,075	+0,07	—0,02	"	"
+140	+0,074	+0,10	—0,05	"	"
+150	+0,060	+0,11	—0,10	"	"
+160	+0,034	+0,11	—0,17	"	"
+170	—0,001	+0,09	—0,26	"	"
+180	—0,043	+0,07	—0,38	"	"
+190	—0,083	+0,03	—0,52	"	"
+200	—0,125	+0,01	—0,70	"	"

Aux températures supérieures à 200° les thermomètres à mercure présentent des écarts trop irréguliers pour qu'il soit utile de donner la valeur de leur différence de marche par rapport à l'échelle normale. Pour les thermomètres renfermant du gaz, destiné à empêcher l'évaporation rapide du mercure, les variations de la pression intérieure deviennent une source d'erreur importante. Les résidus de dilatation qui dépendent du mode de refroidissement du thermomètre avant l'observation de son zéro diminuent également la précision des mesures aux températures élevées.

Les essais intéressants de M. Mahlke [1], sur des thermomètres à mercure renfermant de l'acide carbonique sous haute pression et permettant d'atteindre 550°, concernent plutôt la Pyrométrie que la Thermométrie ordinaire.

---

[1] Mahlke, *Wied. Ann.*, t. LIII, p. 965; 1895.

Digitized by Google

Thermomètres à liquides mouillant le verre pour la mesure des températures basses.

Ces instruments ne sont pas susceptibles d'une grande précision. Le thermomètre à alcool est de plus en plus abandonné à cause de ses irrégularités. On remplace généralement l'alcool par le toluène, dont la viscosité est moindre et la température d'ébullition plus élevée. La marche du thermomètre à toluène, étudiée au Bureau international des Poids et Mesures (1) sur plusieurs instruments, s'écarte notablement de l'échelle normale des températures, ce qui rend l'emploi des thermomètres à divisions équidistantes peu commode. Les instruments généralement employés ont une échelle rectifiée suivant les indications des Tableaux publiés par le Bureau international (2); ce sont des étalons secondaires dont la précision est sensiblement moindre que celle des thermomètres à mercure. Cependant, un certain nombre de thermomètres à toluène, étudiés individuellement comme des thermomètres à mercure, n'ont pas présenté, à — 75°, de divergences supérieures à quelques centièmes de degré.

Le toluène se solidifiant à — 102° (3) on a cherché une substance thermométrique restant liquide à des températures notablement plus basses. M. F. Kohlrausch (4) a étudié dans ce but un mélange des éthers obtenus par distillation fractionnée du pétrole (point d'ébullition + 17°, densité 0,6515 à 17°), qui ne se solidifie pas à la température de l'air liquide (— 188°,8).

Thermomètre à résistance électrique.

Dans son Rapport sur la Pyrométrie, M. Barus (5) donne un résumé général des travaux relatifs aux méthodes électriques de mesure des températures; je me bornerai donc à ajouter ici quelques indications particulières concernant l'échelle du thermomètre de platine.

---

(1) *Procès-verbaux des Séances de* 1892, p. 41.
(2) *Ibid.*, p. 44 et 45.
(3) Holborn et Wien, *Wied. Ann.*, t. LIX, p. 226; 1896.
(4) F. Kohlrausch, *Wied. Ann.*, t. LX, p. 463; 1897.
(5) Barus, *Les progrès de la Pyrométrie. Rapports*, t. I, p. 170.

Digitized by Google

Les dernières comparaisons effectuées sur trois thermomètres de platine par MM. Harker et Chappuis [1] confirment d'une manière générale l'expression de la différence de marche entre l'échelle du thermomètre de platine et celle du thermomètre à air qui résulte des travaux de MM. Callendar et Griffiths.

Cette expression est

$$\theta - pt = \delta\left(\frac{\theta^2}{100^2} - \frac{\theta}{100}\right),$$

où θ désigne la température dans l'échelle de l'azote, pt la température dans l'échelle du thermomètre de platine, enfin δ une constante dont la valeur est 1,54 environ.

Les écarts entre cette expression et les résultats de l'expérience ne dépassent pas $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$ de degré dans l'intervalle $-23°$ à $+450°$, et diffèrent un peu suivant les instruments. La valeur de δ, caractéristique de chaque thermomètre de platine, a été déterminée par l'observation des trois températures fondamentales 0°, 100° et du point d'ébullition du soufre, pour lequel MM. Harker et Chappuis ont trouvé 445°,2, tandis que les expériences de MM. Callendar et Griffiths avaient donné antérieurement 444°,5.

Suivant que l'on adopte la première ou la deuxième valeur, on obtient des valeurs de δ un peu différentes (1,54 et 1,50) et par conséquent des différences de marche diverses.

L'application du thermomètre de platine à la mesure des températures très basses présente des difficultés particulières, à cause de la diminution considérable de la résistance du fil thermométrique. Si l'expression de M. Callendar indiquée ci-dessus était applicable aux températures basses, on trouverait, en désignant par R_θ et R_0 les résistances du fil de platine à $\theta°$ et à 0°,

$$R_\theta = R_0(1 + 0{,}0039235\,\theta - 0{,}0000005944\,\theta^2) \quad [2].$$

R_θ s'annule pour $\theta = -265{,}56$, ce qui revient à dire que la conductibilité du platine deviendrait parfaite à cette température et resterait telle jusqu'au zéro absolu. Il semble plus probable que

---

[1] Harker et Chappuis, *Phil. Trans.*, t. CXCIV, p. 37; 1900.

[2] Les données numériques sont celles du thermomètre K_1, comparé au thermomètre à gaz par MM. Harker et Chappuis, *loc. cit.*

Digitized by Google

la transformation s'opère graduellement et que la conductibilité ne devienne parfaite qu'au zéro absolu.

C'est en effet ce qui paraît résulter des observations de M. James Dewar aux températures très basses.

Dans ses belles recherches sur le point d'ébullition de l'hydrogène (1), M. Dewar a montré qu'aux températures voisines du zéro absolu les valeurs obtenues par l'application des formules de M. Callendar ou de M. Dickson s'écartent des indications fournies par le thermomètre à hydrogène sous pression réduite.

Les valeurs obtenues suivant ces procédés pour la température d'ébullition de l'hydrogène sous la pression normale sont :

1° par le thermomètre à hydrogène.....	— 252°	ou + 21°	absolus
2° par le thermomètre de platine.....	— 238	ou + 35	»
3° par un thermomètre de platine rhodié...	— 246	ou + 27	»

On voit que les écarts entre ces valeurs sont considérables.

Points fixes.

L'observation des points fondamentaux 0° et 100° ne pouvant pas toujours avoir lieu sous la pression de 760^{mm} de mercure, il est utile de connaître avec précision les corrections nécessaires pour ramener les observations aux conditions normales.

Pour le point *zéro*, défini comme la température d'un mélange de glace et d'eau pure sous la pression normale, les variations de la pression ont un effet le plus souvent négligeable. L'abaissement du point de fusion dû à l'augmentation de la pression de 1 centimètre de mercure est de 0,00009 degré (2) seulement.

Pour la réduction des observations du point 100°, on utilise généralement les Tables calculées par Broch (3), d'après les observations de Regnault sur les pressions de la vapeur d'eau. Une nouvelle étude de M. Wiebe a conduit à établir des Tables (4) com-

(1) James Dewar, *Proceedings of the Royal Institution*, p. 1, janvier 1899.
(2) *Voir* à ce sujet Tammann, *Annalen der Physik*, t. II, p. 1; 1900.
(3) Broch, *Travaux et Mémoires du Bureau international*, t. I, p. A. 46.
(4) H.-F. Wiebe, *Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes;* Braunschweig, 1894.

Digitized by Google

prenant les températures entre 76° et 101°,5, dont les valeurs diffèrent légèrement de celles de Broch. A la pression de 680^{mm} la différence des valeurs Wiebe-Regnault est de — 0,009 degré. Par des expériences indépendantes, j'ai trouvé pour cette même pression un écart de — 0,026 degré. De nouvelles expériences semblent nécessaires pour faire disparaître ces divergences.

A la liste des points fixes du Rapport de M. Barus on peut ajouter les suivants, exprimés dans l'échelle de l'hydrogène et qui concernent plus particulièrement la Thermométrie :

Ébullition de l'hydrogène sous la pression normale.....	— 252°
» l'oxygène » »	— 182,5
Mélange d'acide carbonique solide et d'éther en vase clos sous la pression normale.....	— 78,2
Solidification du mercure (1).....	— 38,80

Je mentionnerai enfin un travail de MM. Richards et Churchill (2), sur une série de neuf points fixes compris entre 0° et 100° et obtenus par la cristallisation de sels hydratés bien définis. Ce sont, dans l'échelle thermométrique normale :

Chromate de sodium.....	$Na^2CrO^4 + 10H^2O$ ...	+ 19°,85
Sulfate de sodium.....	$Na^2SO^4 + 10H^2O$ ...	+ 32,379
Carbonate de sodium	$Na^2CO^3 + 10H^2O$ ...	+ 35,1
Hyposulfite sodique.....	$Na^2S^2O^3 + 5H^2O$ ...	+ 48,0
Bromure de sodium.....	$NaBr + 2H^2O$ ...	+ 50,7
Chlorure de manganèse...	$MnCl^2 + 4H^2O$ ...	+ 57,8
Chlorure de strontium	$SrCl^2 + 6H^2O$ ...	+ 61,0
Phosphate sodique.....	$Na^3PO^4 + 12H^2O$ ...	+ 73,4
Hydrate de baryum.....	$BaO^2H^2 + 8H^2O$ ...	+ 77,9

La température de fusion du sulfate de sodium a été déterminée avec un soin tout particulier et semble pouvoir servir de véritable point de repère en Thermométrie.

---

(1) — 39°,22 dans l'échelle du thermomètre à mercure en verre dur.

(2) T.-W. Richards et J.-B. Churchill, *Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences*, t. XXXIV, p. 277; 1899, et T.-W. Richards, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXVI, p. 690; 1890.

Digitized by Google

LES PROGRÈS DE LA PYROMÉTRIE,

PAR C. BARUS (1),
PROFESSEUR DE PHYSIQUE A BROWN UNIVERSITY,
PROVIDENCE, ÉTATS-UNIS.

Traduit de l'anglais par D. Berthelot, professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

SOLIDES ET LIQUIDES.

Dilatation thermique des solides et des liquides. — Le procédé de Wedgwood, si intimement lié aux débuts de l'histoire de la Pyrométrie, n'a guère aujourd'hui qu'un seul représentant : c'est le *meldomètre,* ingénieux instrument dû à J. Joly (2) dans lequel la dilatation thermique des solides se mesure au micromètre. L'inventeur même, W. Ramsay (3), et d'autres en ont fait un usage étendu pour étudier les points de fusion et d'ébullition de substances minérales et organiques.

Parmi les appareils nouveaux fondés sur la dilatation des liquides je citerai encore le thermomètre de Baly et Chorley (4) dans

(1) On trouvera un historique complet et détaillé de la question dans mon étude *On the thermo-electric measurement of high temperatures,* qui forme le n° 54 du *Bulletin of the United States Geological Survey,* Washington, 1889. Les renseignements donnés sans indication de source sont empruntés à cet Ouvrage. Les progrès réalisés depuis 1889 ont été ajoutés ici. Je laisserai de côté la méthode très intéressante de la Pyrométrie par radiation, ce sujet devant être traité dans un autre Rapport. (Voir LUMMER, *Le rayonnement des corps solides, Rapports,* t. II.)

(2) JOLY, *Proc. Royal Irish Academy,* 3e série, t. II, p. 38-64; 1891.

(3) RAMSAY et EUMORFOPOULOS, *Phil. Mag.,* t. XLI, p. 360; 1896.

(4) BALY et CHORLEY, *Berl. Ber.,* t. XXVII, p. 470; 1894.

Digitized by Google

equel le mercure est remplacé par un alliage fusible de sodium-potassium. Il convient pour des températures moyennement élevées (1) (700°).

En substituant à l'enveloppe de verre une enveloppe de quartz fondu, M. Dufour a reculé de beaucoup la limite d'emploi du thermomètre de forme classique. L'instrument qu'il a construit, et dans lequel il mesure la température par la dilatation de l'étain, permet de dépasser sensiblement 1000° (2).

Points de fusion. — La Pyrométrie fondée sur la connaissance des points de fusion a toujours eu une grande importance, en raison à la fois de sa commodité pour les applications pratiques et de la fixité des constantes thermiques sur lesquelles elle s'appuie.

Déjà en 1828 Prinsep (3), en se servant d'un thermomètre à air en or, à pression constante, a donné une série de mesures des points de fusion d'alliages d'or, d'argent et de platine d'une exactitude remarquable pour l'époque. Des mélanges en proportions variables (4) de quartz, de carbonate de chaux, de kaolin et de feldspath ont été employés depuis pour constituer une échelle analogue. On les désigne aujourd'hui sous le nom de *montres* ou *cônes* de Seger. Becquerel (5) s'efforça d'obtenir des résultats à la fois plus précis et plus étendus. Violle (6) s'attaqua au même problème, et nous lui devons une série de points de fusion qui pendant longtemps a constitué l'échelle adoptée par presque tous les physiciens.

Au-dessus de 1000°, ces mesures n'ont été jusqu'ici ni surpassées en précision, ni même contrôlées efficacement, car dans les

---

(1) Le Chatelier a donné certaines mesures de dilatation du fer, de l'acier, des alliages de cuivre, etc., à haute température (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 1444; t. CXXIX, p. 331; 1899. *Cf.* aussi *Comptes rendus*, t. CVII, p. 862; 1888; t. CVIII, p; 1046, 1096; 1889; t. CXI, p. 123; 1890).

(2) Dufour, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 775; 1900.

(3) Prinsep, *Ann. Chim. et Phys.*, 2e série, t. XLI, p. 247; 1829.

(4) Lauth, *Bull. Soc. Chim. Paris*, t. XLVI, p. 786; 1886. On y trouvera la description des montres de Seger.

(5) E. Becquerel, *Ann. Chim. et Phys.*, 3e série, t. LXVIII, p. 49; 1863.

(6) Violle, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 543; 1877; t. LXXXVII, p. 981; 1878; t. LXXXIX, p. 702; 1879.

Digitized by Google

plus récentes des grandes recherches sur ce sujet, telles que celles de Holborn et Wien (1), les points de fusion supérieurs à celui du cuivre sont obtenus par une extrapolation très étendue. Citons enfin des séries de mesures de points de fusion, qui ont surtout un caractère de contrôle, dues à Ehrhardt et Schertel (2), Ledeboer (3), Van der Weyde (4), Callendar (5), Curie (6), Heycock et Neville (1895), Barus (7) et D. Berthelot (8). Voici un Tableau des points de fusion obtenus par divers observateurs :

Table des points de fusion.

	Prinsep. 1828.	Pouillet. 1836.	Edmond Becquerel. 1863.	Violle. 1879.	Ehrhardt et Schertel. 1879.	Holborn et Wien. 1892.	Callendar. 1892.	Daniel Berthelot. 1898.
Argent....	999°	1000°	960°	954°	954°	971°	961°	962°
Or.....	"	1200	1092	1045 (9)	1075	1072	1061	1064
Cuivre....	"	"	"	1054	"	1082	"	"
Nickel....	"	"	"	"	"	1484	"	"
Palladium.	"	"	"	1500	"	1587	"	"
Platine....	"	"	"	1775	"	1780	"	"
Iridium...	"	"	"	1950	"		"	"

Ces nombres sont rapportés directement ou indirectement au thermomètre à air avec réservoir d'or, de platine ou de porce-

(1) Holborn et Wien, *Wied. Ann.*, t. XLVII, p. 107; 1892; t. LVI, p. 360; 1895; aussi *Zeits. für Instrumentenk.*, p. 257-307; 1892.

(2) Ehrhardt et Schertel, *Jahrb. für das Berg und Huttenw. im K. Sachsen*, p. 154; 1879.

(3) Ledeboer, *Wied. Beib.*, t. V, p. 650; 1881.

(4) Van der Weyde, 1879. *Cf* les Tables de Carnelley.

(5) Callendar, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XLVII, p. 191; t. XLVIII, p. 519; 1899. On trouve dans ce dernier travail l'indication des travaux antérieurs de Callendar, Heycock et Neville.

(6) Curie, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. V, 1895.

(7) Barus, *loc. cit.* Cf également *Behandlung, u. Messung hoher Temp.*; Leipzig; 1892; *Amer. Journ.*, 3e série, t. XLVIII, p. 332; 1894.

(8) D. Berthelot, *C. R.*, t. CXXVI; févr. 1898.

(9) M. Violle a fait connaître (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 866; 1881) que c'est par suite d'une erreur de transcription que ce nombre avait été marqué comme égal à 1035° dans ses premières Notes. (*Note du traducteur.*)

Digitized by Google

laine. Il est inutile de donner une Table plus complète (1). On trouvera les renseignements à cet égard soit dans l'Ouvrage de Landolt et Börnstein (2), soit dans les Tables de Carnelley (3).

D'ailleurs j'estime que le moment est venu maintenant d'établir une série entièrement nouvelle de constantes pyrométriques, et je considère que des expériences comparatives nouvelles n'auraient qu'un médiocre intérêt. Ce travail a été fait d'une manière suffisante par Holman, Lawrence et Barr, Callendar, Le Chatelier et les autres auteurs déjà mentionnés. La même remarque peut s'appliquer aux points d'ébullition.

Ébullition. — Aux hautes températures, il est plus difficile d'obtenir exactement un point d'ébullition qu'un point de fusion. Pourtant les points d'ébullition du zinc, du cadmium, du sélénium, du soufre et du mercure ont été souvent employés. Il en sera question au cours de cette étude.

Le zinc a été étudié par de nombreux physiciens (Becquerel, Deville et Troost, Violle, Weinhold, Le Chatelier, Holborn et Wien et d'autres) et les résultats sont bien concordants (4).

Pour le soufre, la valeur classique de Regnault (448°,38) a

---

(1) Parmi les contributions récentes je mentionnerai Le Chatelier, *C. R.*, t. CXIV, p. 470; 1892 (température des fours industriels de verrerie, de porcelaine ou des fours métallurgiques); V. Meyer, Riddle et Lamb, *Chem. Ber.*, t. XXVII, p. 3129; 1894 (sels); Moldenke, *Zeits. für Instrumentk.*, t. XIX, p. 153; 1899 (fer et acier); Cusack, *Proc. Roy. Irish Acad.*, 3e série, t. IV, p. 399; 1899.

(2) Landolt und Börnstein, *Phys.-Chem. Tabellen*, Berlin; 1894.

(3) Carnelley, *Melting and boiling point Tables*, London; 1885. *Cf* Conechy, *Chem. News*, t. XLI, p. 189; 1880.

(4) J'ai longtemps été d'avis que, ou bien le point d'ébullition du zinc était évalué trop haut, ou bien les points de fusion de l'argent et de l'or trop bas. Des expériences d'interpolation de Le Chatelier ne semblent pas confirmer cette opinion (*C. R.*, t. CXXI, p. 325; 1895).

[M. Barus (*Amer. Journ.*, (5), t. XLVIII, p. 332, 1894) admettait qu'en prenant pour point de fusion de l'argent le nombre 986°, le point d'ébullition du zinc était égal à 929°; mais que si l'on prenait pour point de fusion de l'argent 956° le point d'ébullition du zinc devait être 905°.

J'estime que l'écart entre le point de fusion de l'argent et le point d'ébullition du zinc, sans atteindre 57 degrés ni même 51 degrés, dépasse certainement 40 degrés, Les expériences que j'ai faites pour obtenir ce point d'ébullition en valeur absolue par la méthode interférentielle, en employant un four électrique spécial construit de manière à éviter une surchauffe ou un refroidissement par rayonnement des parois, m'ont donné le nombre 920° pour l'ébullition du zinc. Le

Digitized by Google

ongtemps été admise sans conteste ([1]), mais récemment Callendar et Griffiths ([2]), puis Chappuis et Harker ([3]), ont donné les valeurs 444,53 + 0,082 (H — 760) et 445,20 + 0,088 (H — 760). Ce point a une grande importance, car il sert à étalonner les thermomètres de Callendar ([4]). Je reviendrai sur les points d'ébullition du cadmium et du sélénium.

Chaleurs spécifiques. — Les thermoscopes fondés sur la chaleur spécifique offrent, sur ceux fondés sur les points de fusion, l'avantage de la continuité. Mais ils sont presque aussi dépendants des propriétés du corps choisi pour instrument de mesure (presque aussi « intrinsèques » selon l'expression de Lord Kelvin), et ils sont d'un usage moins commode.

Le premier physicien qui poussa à leur emploi (comme à celui des autres procédés) fut Guyton-Morveau ([5]); mais les premières recherches sérieuses sont celles de Pouillet ([6]) (1836).

---

point de fusion de l'argent a été trouvé de 962° dans des expériences faites par la même méthode (*Séances de la Société de Physique de Paris*, p. 13, février 1898, et *Bulletin du Muséum*, n° 6, p. 301; 1898). Le nombre ainsi trouvé pour le zinc s'accorde bien avec les recherches plus récentes de MM. Holborn et Day, qui ont trouvé 910° à 930° avec leur thermomètre à air à réservoir de platine (*Wied. Ann.*, août 1899), et avec celles de M. Callendar, qui a trouvé 916° avec son thermomètre à résistance de platine (*Phil. Mag.*, déc. 1899). (Note du trad.)].

([1]) P. Chappuis, recalculant ce point en tenant compte seulement des observations de Regnault faites aux pressions comprises entre 467^{mm} et 1309^{mm}, trouve 447°51.

([2]) Callendar et Griffiths, *Proc. Roy. Soc. London*, t. XLIX, p. 56-60; 1891.

([3]) Chappuis et Harker, *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. XII; 1900.

Cette valeur est la moyenne de mesures indépendantes faites avec deux thermomètres à résistance étalonnés au moyen de deux thermomètres à gaz; les plus grands écarts individuels de cette moyenne atteignent 0,15 degré.

([4]) Parmi les recherches récentes, il faut mentionner celles de Preyer et V. Meyer sur les points d'ébullition des chlorures et bromures au rouge naissant (*Zeits. für anorg. Chem.*, t. II, p. 1-6; 1892; *Berl. Ber.*, t. XXV, p. 622; 1892) et les Tables de S. Young pour la pression de vapeur du mercure (*Trans. chem. Soc.*, p. 629; 1891); Mac Crae a donné une liste de points d'ébullition variés (*Wied. Ann.*, t. LV, p. 95; 1895).

Une liste provisoire de points de fusion et d'ébullition est donnée par Callendar, *Phil. Mag.*, (5), t. XLVIII, p. 519, 1899.

([5]) Guyton-Morveau, *Ann. Ch. et Phys.*, t. XLVI, p. 276; 1803; t. LXXIII, p. 254, 1810; t. LXXIV, p. 18, 29; 1810; t. XC, p. 113, 225; 1814.

([6]) Pouillet, *loc. cit.*

Digitized by Google

Se servant d'un thermomètre à réservoir de platine qui devint doublement fameux entre ses mains et entre celles de Becquerel, Pouillet trouva la chaleur spécifique du platine entre 0° et 1200° assez près d'être constante pour fournir une base rationnelle à cette méthode.

Ce fut par la méthode calorimétrique que Violle (1877-1879) obtint les plus élevés de ses points de fusion au moyen d'une extrapolation peu étendue, c'est-à-dire en étudiant la variation de la chaleur spécifique avec la température jusqu'au voisinage de ces points de fusion et en extrapolant jusqu'à ceux-ci. La seule mesure approchée que nous ayons aujourd'hui des énormes températures produites dans les belles recherches de Moissan (1) avec son four électrique (2000°-4000°) est celle que Violle a donnée d'après la chaleur spécifique du carbone. Mais elle est plus incertaine que les précédentes, en raison de l'amplitude de l'extrapolation; d'après Le Chatelier (2) la chaleur spécifique du carbone continue à varier même aux plus hautes températures que nous sachions produire.

Enfin il faut mentionner les études sur la variation de la chaleur spécifique des gaz aux hautes températures, reprises récemment par Fliegner (3), dans une direction inaugurée par Berthelot et Vieille, Mallard et Le Chatelier.

GAZ.

Dilatation des gaz. — Laissant de côté les autres thermomètres intrinsèques, il convient de considérer maintenant la méthode qui seule peut donner des indications absolues, exception faite peut-être pour les recherches récentes de D. Berthelot : je veux dire la méthode manométrique de la dilatation des gaz, et en particulier le thermomètre à air.

La première série d'expériences bien faites est celle de Prinsep (4) (1829). Dans ces recherches, remarquablement exactes pour

(1) Moissan, *Le four électrique*, Paris, 1898.
(2) Le Chatelier, *C. R.*, t. CXVI, p. 1051; 1893.
(3) Fliegner, *Wied. Beibl.*, t. XXIII, p. 964; 1899.
(4) Prinsep, *loc. cit.*, et *Trans. Roy. Soc. London;* 1827.

Digitized by Google

l'époque, l'auteur employait un thermomètre à pression constante, le fluide manométrique était l'huile d'olive et la variation de volume de l'air qui sortait du réservoir d'or était évaluée par la pesée du volume d'huile déplacé.

Les recherches de Prinsep ne furent dépassées que par Pouillet (1) (1836) qui construisit un thermomètre à air à réservoir de platine et put ainsi atteindre des températures plus élevées que ses contemporains et même que ses successeurs pendant bien des années.

Son thermomètre à air à pression constante, beaucoup perfectionné ensuite par Regnault (2), me semble à tous égards très propre à des recherches de ce genre.

Pouillet ne soupçonna pas la perméabilité du platine aux gaz du four et à l'oxygène : c'est pourquoi ses nombres sont indubitablement trop élevés. Il ne reconnut pas les anomalies du couple platine-fer, qu'il calibra d'ailleurs soigneusement. Les résultats de ses recherches conduisirent en outre à établir les bases de la Pyrométrie de radiation et de la Pyrométrie calorimétrique.

Il est permis aujourd'hui de se demander si Deville et Troost (3) firent un pas dans la bonne direction quand ils remplacèrent, longtemps après, le platine par la porcelaine vernissée. Tout d'abord (1857-1860) ils se servirent de la méthode des densités de vapeur de Dumas pour l'évaluation des températures. Malheureusement, la vapeur d'iode, à laquelle ils eurent recours, se dissocie aux hautes températures, comme on l'a reconnu depuis; c'est pourquoi les valeurs originales de Deville et Troost (point d'ébullition du zinc à 1040°, du cadmium (4) à 860°) étaient beaucoup trop hautes.

Ces résultats furent bientôt contestés par Becquerel (5) (1863), qui se servit du gros réservoir de platine de Pouillet pour calibrer un couple palladium-platine et trouva, pour le point d'ébullition

---

(1) Pouillet, *loc. cit.*

(2) Regnault, *Relation des expériences*, t. I, p. 168; Paris, 1847.

(3) Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 821; 1857; t. XLIX, p. 239; 1859; *Ann. Ch. et Phys.*, 3e série, t. LVIII, p. 257; 1860.

(4) [Les expériences que j'ai faites par la méthode interférentielle, avec le dispositif signalé dans la Note précédente (*Bullet. Mus.*, l. c.) m'ont donné pour ce point d'ébullition le nombre 779°). (Note du trad.).]

(5) Becquerel, *loc. cit.*

Digitized by Google

du zinc 932°, et pour celui du cadmium 746°, nombres inférieurs de 110 degrés à ceux de Deville et Troost. Une discussion (1) s'ensuivit entre ces éminents physiciens, au cours de laquelle, des deux côtés, ils répétèrent leurs expériences (Becquerel remplaça même le réservoir de platine de Pouillet par un réservoir de porcelaine) sans pouvoir se mettre d'accord. Les recherches ultérieures ont décidé en faveur de Becquerel, et son Mémoire original avec les applications qu'il contient à la fusion, à la radiation, à la thermoélectricité, etc., représente un des plus notables progrès de l'histoire de la Pyrométrie moderne. D'autre part, il est curieux de noter que c'est précisément à Deville et Troost que nous devons la découverte de la dissociation, ainsi que celle de la perméabilité (2) du platine et des autres métaux par les gaz aux hautes températures : faits qui, dans la discussion présente, se sont tournés contre leurs auteurs. Victor Meyer (3) fut le premier qui découvrit la dissociation de la molécule d'iode, inaugurant ainsi une théorie qui a été étendue depuis à d'autres molécules.

En 1863, Deville et Troost (4) commencèrent la publication d'une nouvelle série de recherches pyrométriques, dont le trait caractéristique était la forme perfectionnée du réservoir de porcelaine. C'était une sphère creuse de porcelaine avec une tige capillaire, le tout ajusté selon le dispositif du thermomètre à air de Regnault. La grande difficulté (je dirai la difficulté capitale, sinon insurmontable pour tous les thermomètres en porcelaine) fut de vernir ce réservoir à l'intérieur. On y réussit enfin en fabriquant le thermomètre et la tige séparément, puis en les soudant au chalumeau oxhydrique. La tige n'est pas vernie à l'intérieur, et, comme les tiges présentent toujours des fissures, les

(1) Becquerel, *Comptes rendus*, t. LVII, p. 855, 902, 925; 1863; *Inst.*, p. 369, 385; 1863. — Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 977; t. LVII, p. 894, 935; 1863; *Inst.*, p. 161, 377, 897; 1863.

Des valeurs aussi basses que 891° (zinc) et 720° (cadmium) furent même trouvées par Becquerel.

(2) Deville et Troost, *Répert. Chim. appl.*, p. 326; 1863; *Comptes rendus*, t. LVII, p. 965; 1863. — Troost, *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1427; 1884.

(3) V. et C. Meyer, *Berl. Ber.*, t. XII, p. 1426; 1879; t. XIII, p. 391, 1010; 1880. Des recherches semblables dues à Crafts, à Crafts et Meyer, à Berthelot et d'autres parurent vers le même temps. — *Cf.* Langer et Meyer, *Pyrochemische Untersuchungen*. Braunschweig; 1885.

(4) Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 162; 1864.

Digitized by Google

thermomètres en porcelaine sont invariablement soumis à une erreur grave de ce chef. Par suite, on ne saurait dire que, même au-dessous de 1500°, où la bonne porcelaine est encore rigide, le thermomètre à air en porcelaine fournisse une solution satisfaisante du problème pyrométrique. Deville et Troost le savaient bien quand ils inventèrent leur compensateur : c'est une tige sans réservoir, de même volume que la tige du thermomètre et placée dans les mêmes conditions de température. Le compensateur doit donc fournir la mesure de l'erreur due à la tige.

Des recherches détaillées sur la dilatation de la porcelaine réfractaire accompagnaient le travail de Deville et Troost (1). Ici encore le désavantage dû à la complexité de structure de la porcelaine est un danger pour l'exactitude. Le coefficient de dilatation dépend de la série des états antérieurs du corps, car il se produit une dilatation permanente qui s'ajoute à la dilatation thermique normale, alors même que l'on diminue le premier phénomène par une cuisson préalable du réservoir. La relation complète des grands travaux de Deville et Troost (2) parut en 1880 : ils communiquèrent alors, en même temps qu'une méthode de Thermométrie à air fondée sur l'emploi de la pompe à vide, 27 mesures du point d'ébullition du zinc se rapportant à leur controverse antérieure avec Becquerel. Le nouveau nombre, 942° (3), s'accorde bien avec les meilleurs résultats de Becquerel déjà cités et avec les recherches plus récentes de Violle et d'autres physiciens. Les mesures ont ainsi atteint une exactitude d'environ 15 degrés à 1000°.

Le cadmium ne fut pas examiné de nouveau. Quant au sélénium il bout, d'après Troost (4), de 664° à 683°.

A la même époque (1882-1887) une série d'expériences dirigées plus avant dans la voie de Deville et Troost fut faite au laboratoire du Service Géologique des États-Unis (5), dans un but

---

(1) Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. LVII, p. 897; 1863.

(2) Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. XC, p. 727, 773; 1880.

(3) Troost, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 788; 1882. Les nombres varient de 925° à 955° suivant les gaz dont on remplit le thermomètre.

(4) Troost, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1508; 1882; t. XCV, p. 30; 1882.

(5) Barus, *Bulletin*, n° 54, *U. S. Geological Survey*, p. 1-313, Washington; 1889. Résumé dans *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXIV, p. 1; 1892.

Digitized by Google

géologique. On se proposait d'examiner les méthodes existantes de Pyrométrie en prenant le thermomètre à air comme terme de comparaison. La graduation de pyromètres électriques au moyen de constantes thermiques définies, principalement au moyen de points d'ébullition, y est décrite; les propriétés pyrométriques de 52 alliages de platine y sont examinées; le thermomètre à air en porcelaine, soit à pression constante, soit à volume constant, est étudié en détail; l'Ouvrage se termine par un essai de méthode thermique fondée sur la viscosité des gaz.

Le thermomètre à air en porcelaine fut l'objet d'une recherche importante à la *Physikalisch-Technische Reichsanstalt.*

Les résultats obtenus par Holborn et Wien (1) jouissent d'un grand crédit, les auteurs ayant eu l'heureuse idée d'en permettre l'application industrielle en faisant préparer par Heräus, de Hanau (Allemagne), un alliage de platine et de rhodium, gradué thermoélectriquement pour un intervalle de température de 1400 degrés. En dehors de ce point, leurs recherches n'offrent rien de bien nouveau, si ce n'est une tentative un peu plus détaillée pour évaluer la correction due à la tige quand le réservoir du thermomètre n'est pas vernissé intérieurement.

D'ailleurs il est douteux que le calibrage au mercure de la tige soit préférable au compensateur. Ayant étudié moi-même auparavant la question, je ne vois pas que les recherches de Holborn et Wien soient suffisamment affranchies de toute cause d'erreur systématique pour justifier leur prétention à une exactitude absolue de 5 degrés à 1000°. Au-dessus de 1000°, et surtout au-dessus de 1500°, tous les résultats restent assez douteux, et l'incertitude croît avec la température.

Il est probable que l'on est arrivé à la Reichsanstalt à cette même conviction, car dans le travail récent de Holborn et Day (2), le thermomètre en porcelaine est abandonné pour le thermomètre en platine iridié rempli avec de l'azote, gaz auquel cet alliage de platine est imperméable. Il n'est guère douteux que les belles recherches en cours d'exécution à la Reichsanstalt bouleverseront

---

(1) Holborn et Wien, *Wied. Ann.*, t. XLVII, p. 107; 1892; t. LVI, p. 360; 1895. — *Zeits. fur Instrum.*, p. 257; 1892.

(2) Holborn et Day, *Wied. Ann.*, t. LXVIII, p. 817-852; 1899.

Digitized by Google

virtuellement la Pyrométrie en nous donnant une échelle de résultats *ab initio,* indépendants des erreurs introduites par les imperfections inévitables des instruments.

Erreurs inhérentes au thermomètre à air à volume constant. — Je me propose maintenant de discuter les deux grandes méthodes de thermomètre à air et de les comparer l'une à l'autre en vue d'obtenir une notion concrète des difficultés qu'elles présentent à haute température. Je suis obligé dans cette étude de m'en rapporter aux réservoirs dont je me suis servi, car ce sont les seuls pour lesquels j'aie toutes les données nécessaires. Ils sont d'ailleurs de dimensions moyennes. Je m'occuperai d'abord de la méthode à volume constant qui, grâce à un ingénieux instrument inventé par Jolly [1], a rencontré en Allemagne une faveur marquée et persistante.

Considérant tout le système (réservoir, tige, tubes capillaires de jonction, volume du manomètre) nous pouvons y distinguer trois parties : 1° le réservoir et le goulot de la tige dont le volume est v et la température T; 2° la partie variable de la tige contenant un volume v' dont la température baisse de T à la température du laboratoire; 3° le reste du système dont le volume est v'' à la température du laboratoire. Dans mes appareils, ces volumes étaient environ

$$v = 300^{\text{cm}^3}, \qquad v' = 0^{\text{cm}^3},116, \qquad v'' = 1^{\text{cm}^3},27,$$

d'où

$$v' : v = 0,00039 \qquad \text{et} \qquad v'' : v = 0,00423.$$

Pour évaluer l'influence des erreurs de mesure sur le résultat final, il faut considérer les quantités suivantes

$$(1) \qquad \left\{ \begin{array}{lll} \left.\begin{array}{ll} h_0 & \mathrm{H} \\ \theta & \Theta \end{array}\right\} v & & \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \\ \theta' & \Theta' & v' \\ \theta'' & \Theta'' & v'' \end{array} \right.$$

h_0 est la pression du gaz à la température inférieure θ du réser-

---

[1] Jolly, *Pogg. Ann.,* Jubelband, p. 97; 1874.

Digitized by Google

voir et aux températures θ' et θ'' des parties variable et froide de la tige; H est la pression du gaz à la température supérieure Θ du réservoir et aux températures Θ' et Θ'' des parties variable et froide de la tige; v, v', v'', définis antérieurement, se rapportent au récipient de porcelaine à 0° C.; α est le coefficient de dilatation du gaz et β celui de la porcelaine.

Le degré de précision avec lequel il faut déterminer les quantités h_0, H, α, β, $\frac{v'}{v}$, $\frac{v''}{v}$ pour que l'erreur finale sur Θ ne dépasse pas 0,001 résulte de l'équation des erreurs

$$\delta x = \frac{dx}{d\Theta}\,\frac{\Theta}{1000}. \tag{2}$$

De là résultent les équations approchées suivantes, auxquelles on a donné la forme la plus commode pour le calcul,

$$\delta \mathrm{H} = h_0\,\frac{[\alpha - \beta(1+\alpha\Theta)]^2}{\alpha - \beta}\,\frac{\Theta}{1000}, \tag{3}$$

$$\delta h_0 = -\,h_0\,\frac{[\alpha - \beta(1+\alpha\Theta)]^2}{(\alpha - \beta)(1+\alpha\Theta)}\,\frac{\Theta}{1000}, \tag{4}$$

$$\delta\beta = \frac{[\alpha + \beta(1+\alpha\Theta)]^2}{1000\alpha(1+\alpha\Theta)}, \tag{5}$$

$$\delta\left(\frac{v'}{v}\right) = \frac{1+\alpha\frac{\Theta}{2}}{1+\beta\frac{\Theta}{2}}\,\frac{1}{1000(1+\alpha\Theta)}, \tag{6}$$

$$\delta\left(\frac{v''}{v}\right) = \frac{1+\alpha\theta''}{1000(1+\alpha\Theta)}. \tag{7}$$

Introduisons dans ces équations la valeur $h_0 = 16^{\mathrm{cm}}$; posons $\alpha = 0{,}00367$, $\beta = 0{,}000017$, $\theta'' = 20°$, les formules (3) à (7) conduisent aux résultats suivants. Dans le Tableau I les valeurs absolues des erreurs δh_0, δH, $\delta\beta$, $\delta\left(\frac{v'}{v}\right)$, $\delta\left(\frac{v''}{v}\right)$ qui donnent lieu à une divergence de $\frac{\Theta}{1000}$ dans le résultat, aussi bien que les erreurs relatives $\frac{\delta\beta}{\beta}$, $\frac{\delta(v':v)}{v':v}$, $\frac{\delta(v'':v)}{v'':v}$, sont calculées pour une série de valeurs de Θ.

Digitized by Google

TABLEAU I.

Comparaison des diverses erreurs qui affectent le résultat final de 0,001.

θ.	δh_0.	δH.	$\delta\beta.10^6$.	$\delta\left(\frac{v'}{v}\right).10^6$.	$\delta\left(\frac{v''}{v}\right).10^6$.	$\frac{\delta\beta}{\beta}$.	$\frac{\delta\left(\frac{v'}{v}\right)}{\frac{v'}{v}}$.	$\frac{\delta\left(\frac{v''}{v}\right)}{\frac{v''}{v}}$.
	cm	cm						
100°.	—0,004	0,006	2,61	860	780	0,150	2,2	0,184
500.	—0,010	0,028	1,27	680	380	0,074	1,7	0,089
1000.	—0,012	0,056	0,75	610	230	0,044	1,6	0,054
1500.	—0,013	0,083	0,53	580	170	0,031	1,5	0,039

Comme h_0 doit être mesuré avec une précision de $0^{cm},01$ il est évident que des lectures de contrôle avant et après l'échauffement sont indispensables et que pendant les mesures le thermomètre à air doit être absolument stable et rigide. L'erreur décroît proportionnellement à l'augmentation de h_0 et l'accroissement de précision que l'on obtiendrait en augmentant la pression de départ ne compenserait pas le danger résultant de pressions internes trop fortes aux hautes températures. En ce qui concerne H, on voit que l'élévation ou la chute de température doit être assez lente pour qu'il ne se produise pas de différences de pression supérieures à $0^{cm},03$ à $0^{cm},08$ par suite du retard du courant gazeux (dont la viscosité augmente avec la température), dans les tubes capillaires.

Dans les circonstances les plus favorables, l'erreur sur T est aussi grande que l'erreur sur α. La valeur ordinairement adoptée est la valeur à volume constant de Regnault (1), trouvée expérimentalement entre 0° et 100°. L'emploi de ce même coefficient jusqu'aux températures les plus élevées est quelque peu arbitraire et l'erreur (2) résultante peut être évaluée à 0,5 pour 100. La valeur exceptionnellement faible du coefficient de dilatation cubique $\beta = 0,000016$ à $0,000017$, obtenu par Deville et Troost pour la porcelaine (3) de Bayeux, fait que la précision nécessaire

(1) REGNAULT, *Mém. de l'Inst.*, t. XXI, p. 91; 1847; p. 110; 1847.

(2) VIOLLE, *loc. cit.*

(3) Le Chatelier, ainsi que Holborn et Wien, ont mesuré récemment la dilatation de la porcelaine.

Digitized by Google

dans la mesure de β n'est pas difficile à atteindre. Même quand $\Theta = 1500°$, une erreur de 3 pour 100 dans β n'est pas importante tant que les coefficients de dilatation des parties en métal ou en verre du thermomètre n'ont pas besoin d'être distingués (¹).

Cette valeur exceptionnellement faible de β, d'ailleurs, ne se rencontre que dans le cas de réservoirs qui ont déjà été fréquemment chauffés. Dans les thermomètres à air neufs, cette qualité précieuse est viciée par le fait que, à la suite de chaque cuisson, il se produit une dilatation permanente. Contrairement à ce qu'on observe pour β, l'augmentation permanente de volume est très considérable: en six échauffements successifs, par exemple, elle s'élève jusqu'à 1,5 pour 100. On ne peut donc jamais être sûr de bien évaluer l'erreur due à la dilatation.

Enfin, le Tableau I montre que $\frac{v'}{v}$ peut comporter une erreur environ double de sa propre grandeur, sans affecter sérieusement Θ, même dans les cas les plus défavorables. L'importance de $\frac{v''}{v}$ croît rapidement avec Θ, et ce terme doit être connu, dans les cas défavorables, avec une approximation de 4 pour 100.

Cette rapide indication des sources d'erreur les plus faciles à évaluer montre déjà quelles difficultés l'on trouve à mesurer les hautes températures avec une précision de 1 pour 1000.

En dehors de ces causes d'erreur et du choix un peu arbitraire de α et de β, il faut citer l'erreur de retard due à la mauvaise conductibilité de la porcelaine; l'erreur de milieu due à l'insuffisance dans la constance ou dans l'uniformité de la température de l'enceinte; l'erreur d'humidité et l'erreur due aux gaz condensés sur la surface intérieure, particulièrement si elle n'est pas vernissée; l'erreur due à la perméabilité de la porcelaine à certains gaz; l'erreur due aux fissures inconnues produites dans la masse opaque

(¹) [Il convient de remarquer que, si l'on détermine les pressions du gaz correspondant à deux températures fixes, 0° et 100° par exemple, le coefficient du terme proportionnel à la température dans la formule de dilatation du réservoir n'intervient pas dans le calcul de la température donnée par le thermomètre à gaz. L'erreur qu'il comporte ne peut fausser que la valeur de la dilatation du gaz. Les termes supérieurs de la formule de dilatation du réservoir restent, en revanche, en entier dans le calcul de la température, et il est essentiel d'en connaître les coefficients. (C.-É. G.).]

Digitized by Google

du réservoir et dans la tige non vernissée; l'erreur due à la déformation visqueuse de la porcelaine chauffée au rouge sous l'influence des différences de pression, etc. Toutes ces causes d'erreur auraient encore à être examinées.

En tenant compte de toutes ces difficultés et cherchant à évaluer les erreurs résultantes au moyen du Tableau I, il n'y pas lieu de s'étonner des divergences entre les divers résultats obtenus dans la région des hautes températures, mais on doit estimer plutôt que leur accord est plus grand qu'on n'eût pu l'attendre *a priori* Aucun thermomètre en porcelaine n'a eu jusqu'ici de tige vernissée à l'intérieur; beaucoup d'appareils, tels que ceux de Holborn et Wien et les miens, n'avaient pas leur réservoir verni à l'intérieur. En aucun cas, on ne saurait garantir que la jonction de la tige avec le réservoir est exempte de fissures.

Erreurs propres à la méthode du thermomètre à pression constante. — J'en arrive maintenant à un examen critique analogue de la méthode à pression constante. Dans ce cas, parmi les variables énumérées plus haut (voir Tableau I), $H = h$ environ; mais nous avons à ajouter V_1 et Θ_1, l'excès de volume à la température Θ et à la pression donnée du gaz à la haute température de la mesure Θ, sur le volume à la basse température θ : en d'autres termes, l'augmentation de volume à pression constante et à température connue. Posons, pour abréger,

$$f(\theta) = \frac{1 + \beta\theta}{1 + \alpha\theta}, \qquad M = f(\theta) - f(\Theta_1)\frac{V_1}{v}.$$

Les quantités essentielles qui entrent dans l'équation du thermomètre à air à pression constante sont

$$\theta, \quad \Theta, \quad \frac{V_1}{v}, \quad \frac{v'}{v}, \quad \frac{H}{h}, \quad \alpha, \quad \beta.$$

Le degré de précision avec lequel il faut les mesurer pour que l'erreur finale sur Θ ne dépasse pas 0,001 résulte de l'équation des erreurs (2), comme précédemment. C'est de la sorte que l'on a calculé les équations suivantes, qui ne sont qu'approchées et auxquelles on a donné une forme propre à faciliter les calculs par

Digitized by Google

l'introduction de la variable auxiliaire M :

$$\delta M = -\frac{\alpha}{1000}\frac{\Theta}{(1+\alpha\Theta)^2},$$

$$\delta\theta = \frac{(1+\alpha\theta)^2}{1000}\frac{\Theta}{(1+\alpha\Theta)^2} = -\frac{(1+\alpha\theta)^2}{\alpha}\delta M,$$

$$\delta\theta_1 = -\frac{(1+\alpha\theta_1)^2}{1000}\frac{\Theta}{\frac{V_1}{v}(1+\alpha\Theta)^2} = +\frac{v(1+\alpha\theta_1)^2}{\alpha}\frac{\delta M}{V_1},$$

$$\delta\left(\frac{V_1}{v}\right) = \frac{\alpha}{1000 f(\theta_1)}\frac{\Theta}{(1+\alpha\Theta)^2} = -\frac{1}{f(\theta_1)}\delta M,$$

$$\delta\left(\frac{V'}{v}\right) = \frac{\alpha}{1000[f(\theta')-f(\theta')]}\frac{\Theta}{(1+\alpha\Theta)^2} = \frac{-1}{[f(\theta')-f(\theta')]}\delta M,$$

$$\delta v = -\frac{\alpha v^2}{1000 f(\theta_1)}\frac{\Theta}{V_1(1+\alpha\Theta)^2} = +\frac{v^2}{f(\theta_1)}\frac{\delta M}{V_1},$$

$$\delta\beta = \frac{\alpha}{1000}\frac{1}{1+\alpha\Theta},$$

$$\delta\left(\frac{H}{h}\right) = \frac{\alpha}{1000 f(\theta)}\frac{\left[f(\theta)-\frac{H}{h}\frac{V_1}{v}f(\theta_1)\right]^2}{f(\theta)}\Theta,$$

$$= \frac{\alpha f(\theta)}{1000}\left[1-\frac{V_1}{v}\frac{f(\theta_1)}{f(\theta)}\right]^2\Theta.$$

Ces formules ont une grande importance, car elles montrent également quelle correction il faut faire subir à Θ pour tenir compte des erreurs inévitables dans la mesure de chacune des quantités énumérées. Citons parmi les erreurs les changements permanents de volume du réservoir de porcelaine lors des échauffements successifs, changements dus à la vitrification de la porcelaine. La correction à appliquer est

$$\delta\Theta = -\frac{f(\theta_1)}{\alpha v^2}V_1(1-\alpha\Theta)^2\delta v.$$

Il convient de remarquer que $\frac{V_1}{v}$, dans les équations précédentes, a environ la valeur

$$\frac{V_1}{v} = 1 - \frac{1}{f(\theta_1)(1+\alpha\Theta)},$$

car, pour la discussion présente, on peut regarder θ et Θ comme égaux. $\delta\left(\frac{H}{h}\right)$ doit être dérivé de l'équation générale dans laquelle, après différentiation, on peut poser $H = h$.

Digitized by Google

Si l'on substitue aux lettres les valeurs moyennes telles que $\theta = 20^\circ$, $\Theta = 20^\circ$, $\alpha = 0,00367$, $\beta = 0,000017$, si l'on introduit dans $\frac{V_1}{v}$ les valeurs tirées de mes expériences, on trouve le Tableau suivant, dans lequel, outre les valeurs absolues des diverses erreurs qui influencent individuellement ce résultat de 0,001, on a donné les valeurs relatives. Le Tableau contient des valeurs typiques de V_1 et Θ.

TABLEAU II.

Comparaison des diverses erreurs qui affectent le résultat de 1 *pour* 1000.

Θ.	$\delta\theta$.	$\delta\Theta_1$.	δV_1.	$\delta v'$.	$\delta\beta.10^6$.	δH.	$\delta M.10^6$.
oC	deg	deg	cm³	cm³		cm³	
100	0,06	—0,29	0,059	—0,632	2,7	0,016	—197
500	0,07	—0,12	0,069	—0,155	1,3	0,019	—228
1000	0,05	—0,07	0,051	—0,081	0,8	0,014	—168
1500	0,04	—0,05	0,039	—0,055	0,6	0,011	—130

δv.	$\frac{\delta\beta}{\beta}$.	$\delta\left(\frac{V_1}{v}\right).10^6$.	$\delta\left(\frac{V'}{v}\right).10^3$.	$\frac{\delta M}{M}.10^6$.	$\delta\left(\frac{H}{h}\right).10^6$.	V_1.	Θ.
cm³						cm³	oC
—0,276	0,17	211	—2,26	—268	211	59,9	100
—0,111	0,08	245	—0,56	—647	245	173,9	500
—0,066	0,05	180	—0,29	—786	183	215,3	1000
—0,047	0,04	140	—0,20	—846	141.	233,6	1500

Ce Tableau fait ressortir l'importance fondamentale de v, le volume effectif du réservoir, et de θ, la température fixe. Une précision de $0^{cm^3},1$ et de 0,1 degré ne suffit pas.

Une exactitude non moins grande est nécessaire pour les données essentielles des mesures V_1, Θ_1, h ou H.

V_1 devant être connu à $0^{cm^3},5$ près, des périodes de température constante ou des échauffements et refroidissements extrêmement lents du fourneau sont nécessaires. Ce qui augmente la difficulté c'est que Θ, la température du manomètre à gaz, doit être connue à 0,1 degré près. Par suite le manomètre doit être plongé dans un bain d'eau comprenant les tubes capillaires en métal qui le relient au réservoir. La lecture du baromètre doit être faite à $0^{cm},01$ près.

Le Tableau montre enfin qu'une erreur de 30 pour 100 dans v' est sans influence sérieuse, tandis que la méthode à volume con-

Digitized by Google

stant exige une mesure simplement approchée du volume du réservoir, mais par contre une évaluation très exacte de l'espace nuisible de la tige, des tubes capillaires, du manomètre, etc.; la méthode à pression constante exige une mesure exacte du volume du réservoir, mais dépend beaucoup moins de l'espace nuisible. Cette conclusion d'ailleurs demande à être bien comprise : car le sens réel à attribuer dans ce cas, aux mots *correction de tige,* dépend de la définition du volume du réservoir, ce qui est le point délicat. Par suite, l'emploi du compensateur est, ici encore, à recommander. J'ai indiqué ailleurs avec quelle facilité il permet d'évaluer l'erreur due à la tige.

Quant aux erreurs accidentelles, elles jouent ici un rôle aussi grand que précédemment et peuvent être discutées au moyen du Tableau donné plus haut. Ici encore, on a lieu d'être surpris que les résultats obtenus à haute température, par divers physiciens, avec des appareils aussi imparfaits, ne soient pas plus discordants. Un tel état de choses pourtant n'est pas propre à donner grande confiance en dépit des efforts et de l'ingéniosité déployés pour harmoniser (1) des données obtenues avec des instruments imparfaits et impossibles à contrôler suffisamment. Heureusement les résultats, obtenus avec le thermomètre à air, ont été contrôlés et étayés (2) au moyen de données habilement déduites de méthodes empiriques, telles que les méthodes calorimétriques, des résistances électriques, des interférences, etc.; mais des résultats empiriques, même concordants, ne sauraient remplir le but qu'on doit se proposer : à savoir d'obtenir des données aussi vraies en valeur absolue que correctes dans leurs rapports réciproques.

Si, comme cela est maintenant hors de doute, le platine est imperméable (3) à l'azote au rouge sombre et au rouge blanc, nous tenons enfin la solution si longtemps différée du problème pyrométrique, tout au moins pour la région la plus basse des hautes températures. Nous devons être reconnaissants à nos prédécesseurs des données qu'ils nous ont léguées, mais il convient de faire

(1) Holman, Lawrence et Barr, *Phil. Mag.* (5), t. XLII, p. 37; 1896.

(2) Callendar, *Phil. Mag.*, t. XLVIII, p. 519; 1899. Dans cet article, l'auteur, après une discussion conduite avec soin et circonspection, donne une échelle provisoire de points de fusion et d'ébullition.

(3) Holborn et Day, *Wied. Ann.*, t. LXVIII, p. 817; 1899.

Digitized by Google

table rase de tous leurs travaux et de s'attacher à obtenir des résultats entièrement nouveaux au moyen des appareils nouveaux et vraisemblablement dépourvus d'erreurs systématiques. On doit féliciter la Reichsanstalt d'avoir fait le premier pas dans cette voie.

Pour ce qui concerne le choix à faire entre la méthode à pression constante et la méthode à volume constant, j'estime que la première doit être préférée pour la raison essentielle que la pression à l'intérieur et à l'extérieur du réservoir chauffé au rouge blanc est sensiblement la même. Il n'est pas prudent de s'exposer à une déformation de volume, même quand elle ne paraît pas être à redouter comme c'est le cas pour le platine. De plus, le thermomètre à pression constante offre l'énorme avantage de représenter un excellent voluménomètre : il se prête donc à des modifications faciles permettant d'évaluer le volume du réservoir, son coefficient de dilatation, aussi bien que tous les changements permanents de volume, sans avoir recours à d'autres instruments et sans démonter l'appareil.

Thermomètre à gaz à déplacement. — Un chapitre un peu spécial dans la Thermométrie à air (que je mentionnerai brièvement, car ses résultats, bien que fort intéressants au point de vue chimique, n'ont qu'une importance secondaire en Pyrométrie) fut inauguré par la méthode de déplacement de Regnault (1). Le gaz non absorbable du thermomètre est chassé du réservoir par un gaz absorbable dans un appareil de jaugeage. Cette méthode fut retrouvée par Crafts (2). Son exactitude n'est pas très grande au-dessous de 1500°, mais au-dessus de cette température, où la plupart des solides deviennent visqueux, son importance croît en raison de la rapidité avec laquelle les opérations de mesure peuvent être faites. Une ou deux minutes suffisent et l'on peut examiner différents gaz consécutivement. C'est de cette manière que V. Meyer (3) et ses successeurs reconnurent la dissociation de la vapeur d'iode. Ils atteignirent des températures jusque-là inacces-

(1) Regnault, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. LXIII, p. 39; 1861.
(2) Crafts et Meier, *Comptes rendus*, t. XC, p. 606; 1880.
(3) V. Meyer et autres, *loc. cit.* Cf. *Pyrochem. Untersuchungen;* 1885.

Digitized by Google

sibles et reconnurent que les dilatations des gaz employés pour les mesures usuelles (oxygène, hydrogène, azote, etc.) aussi bien que celles de l'anhydride carbonique, du gaz sulfureux, de l'acide chlorhydrique, du mercure, étaient des fonctions linéaires les unes des autres : remarque importante qui prouve que ces gaz ne sont pas dissociables au moins jusqu'à 1700°. Le thermomètre à air dont ils se servaient dans leurs expériences était de forme tubulaire : il était en terre réfractaire, avec une paroi intérieure et extérieure en platine et deux tubulures terminales pour l'entrée et la sortie des gaz employés dans la méthode de déplacement.

Viscosité des gaz. — Des efforts ont été faits aussi (1) pour utiliser dans ce but l'accroissement de la viscosité des gaz. La viscosité étant indépendante de la pression, tandis que la viscosité et le volume augmentent tous deux avec la température, la vitesse de passage des gaz à travers des tubes de platine capillaires est un critérium doublement sensible de la variation de température.

Pour les gaz diatomiques, on peut admettre que ces vitesses, toutes choses égales d'ailleurs, décroissent environ comme la puissance $\frac{5}{3}$ de la température absolue. Le terme correctif principal (dilatation du platine) peut être déterminé dans un thermostat par l'appareil lui-même avec toute la précision nécessaire.

Le petit volume de ce thermomètre est un avantage qu'il offre sur le thermomètre à air avec son réservoir de porcelaine incommode et fragile : Callendar (2) a récemment proposé une méthode différentielle qui assure une précision plus grande. Malheureusement, la relation exacte qui existe entre la variation de viscosité et la température n'est pas encore bien établie, et l'application de la méthode en valeur absolue est liée aux progrès de la théorie cinétique des gaz. En attendant, un appareil comme le thermomètre à viscosité, qui dépend à un tel degré des dimensions des tubes capillaires, peut difficilement être placé sur le même rang que les thermomètres à radiation, à interférences, thermo-électriques, etc., qui sont indépendants des dimensions des appareils.

---

(1) Barus, *Wied. Ann.*, t. XXXVI, p. 358-398; 1899; *Bull. U. S. G. S.*, n° 54, Chap. V.

(2) Callendar, *Nature*, t. XLIX, p. 494-519; 1899.

Digitized by Google

Méthode du niveau à pression. — Une belle méthode de mesures en valeur absolue, développée jusqu'ici d'une manière partielle seulement, est due à Max Töpler (1). Les densités de colonnes de gaz communiquants sont comparées comme dans la méthode classique de Dulong et Arago pour les liquides par l'observation des pressions ou des hauteurs correspondant à des colonnes inégalement échauffées. Pour mesurer des différences de pressions aussi faibles, Töpler a inventé le *niveau à pression,* appareil qui est en quelque sorte réciproque du niveau ordinaire. En d'autres termes, le mouvement d'une bulle (ou d'un index liquide) indique la variation de pression déterminée par l'horizontalité de l'instrument.

MÉTHODES OPTIQUES.

Méthode interférentielle. — D'une application à la fois beaucoup plus large et plus détaillée est une méthode, différentielle comme la précédente, récemment proposée et mise en œuvre avec beaucoup d'ingéniosité par D. Berthelot (2). L'auteur s'appuie sur la proposition suivante : Si la densité d'un gaz est diminuée d'une même fraction de sa valeur, d'une part par élévation de température, d'autre part par diminution de pression, les indices de réfraction ont la même valeur dans les deux cas. Des expériences faites jusque vers 200° vérifient cette proposition. La généralité de cette hypothèse est cependant quelque peu hasardeuse, car on ne saurait affirmer que la diminution de densité aux basses et aux hautes températures soit due à des causes moléculaires identiques. Quand on examine la viscosité des gaz et les sujets analogues, par exemple, on est amené à admettre l'existence d'agrégats moléculaires (3) particulièrement aux basses températures. Mais une fois admis le principe de la méthode, tout au moins pour les faibles

---

(1) Töpler, *Wied. Ann.*, t. LVI, p. 609, 1895; t. LVII, p. 311, 1896.

(2) D. Berthelot, *Comptes rendus,* août 1895; *Journal de Physique* (3), t. IV, p. 357, 1895; *Comptes rendus,* janvier 1898; applications dans les *Comptes rendus,* février 1898.

(3) Natanson, *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 683; 1888. *Voir* aussi le Rapport de M. Van der Waals.

Digitized by Google

pressions et les hautes températures (¹), où il est remarquablement vérifié par les points de fusion de Berthelot donnés plus haut, il est certain que les méthodes interférentielles ont été pour la première fois appliquées avec précision au problème pyrométrique.

Si les deux demi-faisceaux qui sortent d'un réfractomètre passent à travers deux tubes parallèles, dans l'un desquels le gaz peut être convenablement échauffé, et dans le second desquels il peut être raréfié jusqu'au moment où les franges sont ramenées au zéro, les conditions exigées par la méthode de Berthelot sont remplies. Il suffit alors de calculer la température qui correspond à la diminution de pression observée dans le tube froid. Le thermostat de D. Berthelot est chauffé électriquement. Il fait remarquer que sa méthode permet de déterminer directement des températures fixes (point de fusion par exemple), tandis que le thermomètre à air est habituellement employé d'une manière indirecte pour graduer un autre instrument d'usage plus commode; il note qu'elle est indépendante de la forme et des dimensions de l'enveloppe thermométrique, qu'elle ne présente pas les causes d'erreur dues aux gaz condensés sur les parois, etc.

Polarisation rotatoire et double réfraction. — D'intéressantes recherches sur la variation de la polarisation rotatoire dans le quartz avec la température ont été publiées par Joubert (²) et Le Chatelier (³). Une étude analogue sur la double réfraction du

---

(¹) [Tout en m'associant à des réserves que prescrit la prudence scientifique, je crois utile de remarquer que les relations indiquées par la théorie entre la vitesse de la lumière dans un milieu et la densité de ce milieu, se vérifient dans des limites de température et de pression très étendues — beaucoup plus étendues, par exemple, que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac sur la validité desquelles est fondé le thermomètre à gaz à pression constante. — C'est ainsi que l'expression de Lorentz et Lorenz $\frac{n^2-1}{n^2+2}d$ conserve presque la même valeur pour les gaz à l'état quasi parfait (tels que l'oxygène à 0° sous la pression atmosphérique) et pour ces mêmes gaz liquéfiés au voisinage de — 200°, bien que la densité soit devenue près de 1000 fois plus grande et que nombre d'autres propriétés physiques (élasticité, viscosité, etc.) aient également beaucoup varié].

(*Note du traducteur.*)

(²) Joubert, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 499; 1878.

(³) Le Chatelier, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1046; t. CIX, p. 264, 1889 *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, p. 90; 1895.

Digitized by Google

quartz, de la baryte, etc., est due à Mallard et Le Chatelier [1]. Leurs résultats toutefois étant restés sans applications thermométriques directes n'ont besoin que d'être signalés.

MÉTHODES ÉLECTRIQUES.

Résistance électrique. — Le développement d'instruments thermométriques pratiques de nature « intrinsèque » (méthode de radiation, des résistances électriques, thermo-électrique) a plus ou moins marché de pair avec le développement du thermomètre à air. A côté des anciens résultats obtenus par Müller [2], Benoît [3] et d'autres [4], le pyromètre à résistance bien connu de Siemens [5] fut le premier instrument employé industriellement. Il était fondé sur les données obtenues pour le platine, le cuivre et le fer par un calibrage calorimétrique. Cet instrument a été remarquablement perfectionné par Callendar [6] [postérieurement par Callendar et Griffiths [7]] qui se servirent de platine pur et poussèrent la comparaison avec le thermomètre à air jusqu'à 600°. Dans un certain intervalle de température aucun autre pyromètre ne peut lutter en sensibilité avec cet instrument tel qu'il est construit aujourd'hui. Pourtant pour la généralité des applications le pyromètre à résistance est inférieur au pyromètre thermo-électrique à cause du plus grand volume du réservoir, de la fragilité des parties chauffées, avec quelque habileté qu'elles soient ajustées, à cause enfin de la tendance du platine à s'altérer graduellement aux hautes températures. La limite supérieure de son emploi se trouve abaissée par là, car même en laissant de côté la difficulté de choisir des extrémités convenables, le défaut

---

(1) Mallard et Le Chatelier, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, p. 90; 1895.

(2) Müller, *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 176; 1858.

(3) Benoît, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 342; 1873.

(4) Schleiermacher, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 287; 1885.

(5) Siemens, *Proc. Roy. Soc. London*, t. XIX, p. 443; 1871.

(6) Callendar, *Phil. Trans. London*, 1887; *Proc. Roy. Soc. London*, t. XLI, p. 231; 1887.

(7) Callendar et Griffiths, *Phil. Trans. London*, t. CLXXXII, part A, p. 43-72, 119-157; 1891.

Digitized by Google

d'une substance isolant bien aux hautes températures subsisterait toujours. Selon Holborn et Wien [1] la résistance est notablement altérée par les gaz du four, étant en général très modifiée par de faibles quantités de matières étrangères [2], et la constance de la résistance à basse température n'implique nullement une constance analogue à haute température.

La discussion qui s'est élevée autour du pyromètre à résistance est donc assez vaste et confuse, comme on s'en rend compte en consultant les Mémoires de Heycock et Neville [3], Appleyard [4], Dickson [5], Wade [6] et les résumés de Callendar [7] lui-même. Le tout tend à montrer que, si les mesures sont faites par la méthode du pont avec les précautions indiquées par Callendar, les indications de ce pyromètre dans un intervalle d'environ 1000 degrés sont plus précises et plus dignes de confiance que celles d'aucun autre instrument d'usage courant. La découverte d'une erreur appréciable dans le point d'ébullition du soufre donné par Regnault, due à Callendar et Griffiths (*l. c.*), la nouvelle détermination de ce point et la confirmation de cette valeur nouvelle par Chappuis et Harker (*voir* p. 152) sont de sérieuses garanties.

Je dois me borner ici à donner la formule originale de Callendar pour évaluer les températures pt du thermomètre de platine :

$$pt = 100\frac{R'' - R}{R' - R},$$

R, R′, R″ sont les résistances observées à 0°, 100°, θ°.

Voici maintenant la petite correction D à appliquer pour ramener à l'échelle centigrade :

$$D = \theta - pt = d\left(\frac{\theta}{100} - 1\right)\frac{\theta}{100},$$

---

(1) Holborn et Wien, *Wied. Ann.*, t. LVI, p. 383; 1895 et 1896.

(2) Barus, *Americ. Journal* (3), t. XXXVI, p. 427; 1888. Sur certaines relations électriques génériques des alliages de platine.

(3) Heycock et Neville, *Trans. Chem. Soc.*, p. 162; 1895.

(4) Appleyard, *Phil. Mag.* (5), t. XLI, p. 62; 1896.

(5) Dickson, *Phil. Mag.* (5), t. XLIV, p. 445-459; 1897, et XLV, p. 525; 1898.

(6) Wade, *Wied. Beibl.*, t. XXIII, p. 963; 1899.

(7) Callendar, *Phil. Mag.* (5), t. XXXII, p. 104; 1891; t. XLVII, p. 191-222; 1899. Ce dernier Mémoire est un résumé de l'état actuel de la Pyrométrie.

Digitized by Google

la nouvelle constante d étant déterminée au moyen du point d'ébullition du soufre [1].

Cette équation fut modifiée plus tard par Heycock et Neville et par Callendar lui-même. Une formule indépendante à trois constantes fut proposée et employée par Dickson (*l. c.*) :

$$(R + a)^2 = pt(\theta + b)$$

Elle paraît surtout applicable aux basses températures.

Pour une étude détaillée du sujet je renverrai au dernier Mémoire de Callendar sur la Pyrométrie (1899), et à celui de Chappuis et Harker (1900) où l'on trouvera des indications complètes.

Thermo-électricité. — Arrivons-en enfin à la dernière des méthodes pratiques de Pyrométrie : son histoire nous offre les variations les plus curieuses.

Pouillet [2] le premier (1836) donna un modèle de graduation complète : il se servait d'un couple platine-fer. On ne connaissait pas encore les anomalies thermo-électriques que Tait [3] devait découvrir pour le fer au rouge sombre : sinon la méthode eût été mise en doute dès ses débuts. Regnault [4] (1845), qui examina le couple fer-platine, ne reconnut pas non plus la cause des incertitudes offertes par l'expérience, bien que sa condamnation du couple thermo-électrique ait été radicale. Il est inutile d'ailleurs de la discuter, car il suffit pour l'infirmer d'une application correcte de la loi de Ohm.

Heureusement, mais pourtant longtemps après (1863), Becquerel [5] reprit la question avec son couple platine-palladium et avec divers autres couples de platine soigneusement gradués, et judicieusement mis en œuvre. On ne sait pas exactement ce qu'étaient ces couples de platine : ils ne devaient pas être bien sensibles, sans quoi ils eussent été préférés au couple plus fusible platine-palladium. Au reste, la métallurgie du platine resta fort

---

(1) *Voir*, pour la valeur de cette constante, p. 145 ci-dessus.
(2) Pouillet, *l. c.*
(3) Tait, *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, t. XXVII, p. 125; 1872-73.
(4) Regnault, *l. c.*
(5) Becquerel, *l. c.*

Digitized by Google

imparfaite jusqu'au jour où Deville et Debray (1) réussirent à séparer chimiquement les métaux de la mine de platine et particulièrement l'iridium et le rhodium (2); mais en raison des idées régnantes sur la Pyrométrie thermo-électrique à l'époque de Becquerel, ses travaux ne réussirent pas à dissiper le discrédit que Regnault avait jeté sur cette méthode. Aussi, quand elle reparut de nos jours, fut-ce une sorte de résurrection.

Des deux couples qui furent mis en usage, le couple platine-platine iridié fut le premier employé dans les expériences de Tait (3) et dans celles de Knott et Mac-Gregor (4) dans un intervalle de 400 degrés et avec des alliages contenant jusqu'à 20 pour 100 d'iridium. Le couple platine-platine rhodié fut proposé par Le Chatelier (5) en 1887 et étalonné par Holborn et Wien par comparaison avec le thermomètre à air en 1892.

Cependant une série très étendue de recherches pyrométriques (6) allant de pair avec les études géologiques de Clarence King se poursuivait à Washington depuis 1882 et était complétée en 1887. Elle renfermait un examen approfondi du thermomètre à air, avec une étude particulière de son application à la graduation des couples thermo-électriques. Au cours de cette étude, les admirables qualités pyrométriques des alliages de platine et d'iridium (20 pour 100) furent mises en lumière par une comparaison directe et détaillée avec le thermomètre à air jusqu'à 1100°. On montra que la graduation pouvait être rendue permanente en comparant les forces thermo-électriques à une pile étalon Clark; que les variations avec la température offrent une grande régularité, et que la sensibilité du couple augmente quand les degrés les plus hauts du rouge et du rouge blanc sont atteints.

Enfin, on montra que les couples détruits par l'action corrosive

---

(1) Deville et Debray, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 839; 1875. *Ann. Ch. et Phys.*, 3e série, t. LVI, p. 431 (iridium), p. 415 (rhodium); 1859.

(2) Un travail récent sur ce sujet est dû à Mylius et Förster (*Berl. Ber.*, p. 665; 1892).

(3) Tait, *l. c.*

(4) Knott et Mac-Gregor, *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, t. XXVIII, p. 321; 1876-1877.

(5) Le Chatelier, *Bull. Soc. chim.*; Paris, t. XLVII, p. 42; 1887. *Journ. de Phys.*, t. VI, p. 23; 1887.

(6) Barus, *l. c.*

Digitized by Google

des silicates ou par des altérations analogues peuvent être régénérés par fusion sur une terre calcaire, les constantes restant presque les mêmes.

L'association heureuse proposée par Le Chatelier du couple platine-platine rhodié avec le galvanomètre d'Arsonval, qui était alors un instrument encore nouveau dans les laboratoires, lui assura une faveur immédiate et donna une impulsion marquée à la Pyrométrie pratique (1). Au début Le Chatelier et les autres physiciens l'étalonnaient au moyen des points de fusion et d'ébullition suivants : eau, 100°; plomb, 323°; mercure, 358°; zinc, 415°; soufre, 448°; sélénium, 665°; argent, 945°; or, 1045°; cuivre, 1054°; palladium, 1500°; platine, 1775°, les points supérieurs à 1000° étant dus à Violle. Roberts-Austen (2) introduisit ce couple en Angleterre avec des modifications ingénieuses de son invention pour enregistrer les points de fusion et autres points de température stationnaire. Peu après ce couple fut introduit en Allemagne pour y être pour la première fois calibré par Holborn et Wien (1892).

Parmi les trois couples thermo-électriques (3) palladium, platine rhodié, platine iridié, le premier ne saurait entrer en compétition avec les deux autres à cause de son point de fusion plus bas. Quant aux couples platine rhodié et platine iridié, le premier a été recommandé d'une manière plus générale, mais j'en suis encore à me demander sous quel rapport il est supérieur au couple plus ancien platine iridié. En d'autres termes, le couple platine iridié, quand l'alliage est bon, peut être rendu plus sensible que le couple platine rhodié dans le rapport de 100 à 76 (4). A tous autres égards, les deux couples sont semblables. L'un et l'autre sont tenaces, flexibles, réfractaires, et le rapport de leurs forces thermo-électriques est constant (5) même au rouge blanc. Les

---

(1) *Voir* pour plus de détails l'Ouvrage de Le Chatelier et Boudouard, *Mesure des températures élevées*. Paris, 1900.

(2) Roberts-Austen, *Proc. Inst. civil Engineers*, t. CX, 1891-1892, Partie IV; *Brit. Assoc. Reports*, 1891; *Nature*, t. XLV, p. 534; 1892.

(3) Parmi les études récentes sur ce sujet, mentionnons la description faite par Stansfield des méthodes de Roberts-Austen et d'autres (*Phil. Mag.*, 5e série, t. XLVI, p. 59; 1898) et l'étude de Holborn et Day sur la thermo-électricité des métaux (*Mitth. Phys.-techn. Reichsanst.*, t. XXXVI; 1899).

(4) Barus, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXIV, p. 376; 1892.

(5) Barus, *Americ. Journal*, t. XXXVI, p. 427; 1888.

Digitized by Google

propriétés thermo-électriques de ces deux alliages sont exceptionnelles et remarquables. Parmi 50 alliages différents de platine examinés, je n'en ai pas trouvé d'aussi sensibles. Il y a plus : des alliages de platine d'une grande résistivité électrique sont fréquents.

La partie réceptrice d'un couple thermo-électrique offre une dimension très restreinte; les indications du couple ne dépendent pas des températures intermédiaires entre les soudures (sauf pour ce qui concerne la petite correction due à l'effet Thomson); l'instrument échappe donc à la difficulté que présente pour les autres la question des extrémités; il peut mesurer des températures extrêmement élevées; ses constantes comparées à une pile étalon de Clark ne varient pas avec le temps; ses indications sont indépendantes des dimensions des fils; elles sont instantanées; les couples abîmés peuvent être régénérés facilement; ils sont relativement peu sensibles aux gaz du foyer; la fonction de la température est régulière et d'un caractère simple; la sensibilité reste constante à travers tout l'intervalle de température mesurable jusqu'au point de fusion du platine : ce sont là autant de qualités précieuses de la méthode. Enfin, si l'on emploie une méthode de zéro, les forces thermo-électriques accidentelles des fils de jonction peuvent être éliminées en intervertissant la pile étalon et le couple thermo-électrique.

Conclusion.

Pour résumer en quelques mots l'ensemble de cette étude, je dirai que l'état actuel de la Pyrométrie est des plus encourageants. Il est clair que d'ici peu d'années la Pyrométrie se trouvera en possession d'une série de constantes aussi exactes que celles des branches les mieux développées de la Physique. En Allemagne, un thermomètre à air imperméable au gaz thermométrique et rigide jusqu'au rouge blanc a été trouvé grâce aux efforts de Holborn, Wien et Day, à la Reichsanstalt. En Angleterre, les efforts de Callendar, Griffiths et d'autres pour construire un instrument d'une sensibilité remarquable, du zéro absolu à 1000°, ont été couronnés d'un succès mérité.

Digitized by Google

En France, le pyromètre pratique par excellence a été trouvé par Le Chatelier, et D. Berthelot a imaginé une méthode optique pour la mesure des températures en valeur absolue, indépendante de la forme et de la dimension des enveloppes thermométriques, et dont la limite supérieure est indéfinie : car depuis que nous avons appris, grâce à la belle découverte de Nernst, que les terres réfractaires deviennent conductrices aux hautes températures, il est devenu possible de chauffer électriquement les matières les plus infusibles jusqu'aux degrés les plus élevés de l'échelle.

Avec un thermostat de ce genre, la méthode de Pyrométrie en valeur absolue de Berthelot marche de pair avec les progrès pratiques les plus avancés réalisés par Moissan : en d'autres termes, la Pyrométrie en valeur absolue est limitée seulement aujourd'hui par la difficulté de la fabrication des appareils en matériaux réfractaires.

NOTE ADDITIONNELLE DU TRADUCTEUR.

Il me paraît utile d'ajouter à la liste des points de fusion et d'ébullition aux hautes températures passés en revue dans l'étude de M. Barus une liste de points fixes aux températures moyennes, qui peut être utile pour la graduation des pyromètres. Je donnerai seulement les nombres des meilleurs observateurs.

Tableau des points de fusion (rapportés au thermomètre à air).

	Person. 1848.	Rudberg. 1848.	Silbermann et Jacquelain. 1853.	Callendar et Griffiths. 1891.	Heycock et Neville. 1895.
Étain.....	232°,7	228°,5	236°	231°,7	231°,9
Bismuth.....	266,8	»	266	269,2	»
Cadmium.....	321	320	»	320,7	»
Plomb.....	326,2	326	321	327,7	»
Zinc.....	415,3	»	»	417,6	419,0
Antimoine.....	»	»	630	»	629,5
Aluminium.....	»	»	»	»	654,5

Digitized by Google

Points d'ébullition (rapportés au thermomètre à air).

Alcool. — Le point d'ébullition d'après Regnault est $78°,3 + \frac{H - 760}{29,7}$. J'ai trouvé pour le point d'ébullition normal 78°,26.

Eau. — On a d'après Regnault $100° + \frac{H - 760}{27,25}$.

Aniline. — Selon Ramsay et Young, on a $184°,1 + \frac{H - 760}{19,6}$. Callendar et Griffiths donnent pour le point normal 184°,13; j'ai trouvé 184°,23.

Naphtaline. — Selon Crafts, on a $218°06 + \frac{H - 760}{17,1}$. Selon Callendar et Griffiths, le point normal est 217°,94.

Benzophénone. — Selon Crafts, on a $306°,08 + \frac{H - 760}{15,8}$; selon Callendar et Griffiths, le point normal est 305°,8.

Mercure. — Selon Regnault, on a $357°25 + \frac{H - 760}{13,3}$; selon Crafts 357°,0; selon Callendar et Griffiths 356°,7. D. B.

Digitized by Google

L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR,

PAR J.-S. AMES,
PROFESSEUR DE PHYSIQUE A L'UNIVERSITÉ JOHNS HOPKINS,
BALTIMORE (U. S. A.).

Traduit de l'anglais par H. Abraham,
Professeur au Lycée Louis-le-Grand,
Chargé de Conférences à l'École Normale supérieure.

INTRODUCTION.

Les Physiciens considèrent aujourd'hui comme un axiome le fait que l'énergie totale d'un système reste constante, quelles que puissent être ses transformations. En d'autres termes, si l'énergie passe d'une forme déterminée, telle que l'énergie de la matière en mouvement, à une autre forme, telle que l'énergie moléculaire ou l'énergie électrique, la valeur numérique de l'effet obtenu dépend uniquement de la quantité d'énergie ainsi transformée, mais ne dépend ni de la méthode employée pour la transformation, ni du temps, ni d'aucune autre circonstance extérieure. Parmi les formes de l'énergie les plus importantes, nous citerons : l'énergie mécanique, celle d'un volant qui tourne, par exemple, ou celle d'un poids soulevé au-dessus du sol; l'énergie moléculaire, qui produit dans les corps des phénomènes calorifiques tels que les variations de volume ou de pression, les changements de température ou les changements d'état, comme la fusion et la vaporisation, et qui produit aussi des changements de propriétés électriques et magnétiques; enfin l'énergie électrique ou énergie des corps chargés et des courants électriques.

Digitized by Google

La valeur numérique d'une quantité d'énergie mécanique est exprimée en fonction de l'unité appelée *erg;* c'est le travail effectué par une force de *une dyne* déplaçant son point d'application de *un centimètre* dans sa propre direction. Ce que l'on entend par *équivalent mécanique* (ou dynamique) *de la chaleur,* c'est le nombre d'ergs nécessaires pour produire un phénomène calorifique connu et bien défini. Il faut, par exemple, fondre 1^g d'un certain solide à θ°, ou bien vaporiser 1^g d'un certain liquide à θ°, ou bien porter la température de 1^g d'une certaine substance de θ° à $(\theta + 1)^\circ$, etc. Le grand avantage qu'il y a à choisir comme phénomène calorifique particulier un changement d'état à une température donnée, c'est que la pression extérieure étant supposée définie, la question de l'échelle de température n'intervient pas.

Par contre, si l'effet calorifique choisi est l'accroissement de température d'une certaine substance, l'échelle de température devra être choisie et précisée, à moins que l'intervalle de température considéré ne soit limité par deux températures de changement d'état (pour l'eau ce serait l'intervalle de température de 0° à 100°).

Il résulte de tout cela que les mots *équivalent mécanique de la chaleur* n'ont aucun sens, tant que le phénomène calorifique choisi n'est pas très explicitement défini.

La substance le plus souvent adoptée pour mesurer l'équivalent mécanique d'un phénomène calorifique est l'eau, parce qu'on peut l'obtenir pure en quantité indéfinie et parce que, par l'ensemble de ses propriétés, elle se prête bien aux mesures. Au point de vue théorique, comme nous l'avons dit tout à l'heure, l'effet thermique que l'on devrait préférer serait soit la fusion de 1^g de glace à 0°, soit la vaporisation de 1^g d'eau à θ°; mais il y a, dans le premier cas, de grandes difficultés expérimentales et ni l'un ni l'autre de ces phénomènes calorifiques ne conviendrait, pour servir dans les expériences de laboratoire, *d'unité de quantité de chaleur,* c'est-à-dire d'étalon secondaire d'énergie.

Pour comparer et mesurer différentes quantités d'énergie de formes diverses, électrique, chimique, etc., la méthode habituelle consiste à transformer l'énergie de telle sorte que, finalement, elle soit employée à échauffer de l'eau; par conséquent, le phé-

Digitized by Google

nomène calorifique choisi comme unité de quantité de chaleur et dont l'équivalent a été mesuré le plus souvent, c'est l'énergie nécessaire pour échauffer 1^g d'eau de un degré dans une échelle déterminée et à partir d'une température déterminée; ou, plus généralement, pour produire une variation définie de la température de ce gramme d'eau.

Différents noms ont été donnés aux équivalents mécaniques de ces différents phénomènes calorifiques. Ainsi, le nombre d'ergs nécessaires pour fondre 1^g de glace à 0°C. est appelé *chaleur de fusion de la glace à* 0°C. Le nombre d'ergs nécessaires pour vaporiser 1^g d'eau sous la pression de p^{cm} de mercure normal est la *chaleur de vaporisation de l'eau* sous la pression p. Nous disons sous la pression p; mais nous pourrions dire aussi à la température de θ°C., dans l'échelle du thermomètre à platine, du thermomètre à azote ou du thermomètre à hydrogène, si θ°C. est précisément le degré de cette échelle pour lequel la vapeur saturante est à la pression p. Le nombre d'ergs nécessaire pour élever de θ° à $(\theta+1)^\circ$ la température de 1^g d'eau (dans une échelle de température déterminée), est appelé *chaleur spécifique de l'eau* à la température de θ° dans l'échelle de l'azote, de l'hydrogène ou du platine selon le cas. On l'appelle aussi *calorie à* θ° dans l'échelle de l'azote, de l'hydrogène ou du platine. Le nombre d'ergs nécessaire pour porter la température de 1^g d'eau de 0° C. à 100° C. est appelé *cent calories moyennes.*

Il y a lieu de remarquer que ces définitions sont relatives à des transformations à pression constante. S'il était possible de déterminer les quantités de chaleur dégagées à volume constant, leurs équivalents mécaniques auraient une importance théorique tout aussi grande.

Les différentes quantités de chaleur que nous avons énumérées sont connues en fonction l'une de l'autre avec une certaine précision, et l'on conçoit qu'avec des méthodes plus perfectionnées ou une habileté plus grande il serait possible d'en déterminer les rapports plus exactement encore. Il est, par conséquent, permis de choisir l'un quelconque de ces phénomènes calorifiques pour définir une *unité de quantité de chaleur* pour l'usage journalier du laboratoire, et d'en choisir un autre pour définir une unité théorique. Il est alors nécessaire de déterminer en ergs la valeur de

Digitized by Google

l'*unité étalon,* et de déterminer ensuite la relation numérique entre celle-ci et l'*unité pratique* qu'on adopte. La question du choix de l'unité étalon et de l'unité pratique est discutée, dans un autre Rapport, par le professeur E.-H. Griffiths.

L'équivalent mécanique de l'unité de quantité de chaleur peut être déterminé par expérience, soit directement, soit indirectement. L'expérience directe consiste à déterminer l'effet calorifique produit par un travail mécanique tel qu'un frottement ou la chute d'un poids. L'expérience indirecte consiste à déterminer l'effet calorifique produit par une dépense d'énergie, autre que l'énergie mécanique, mais dont la valeur numérique soit connue en unités mécaniques. Ce serait, par exemple, l'effet calorifique produit par la dépense d'un autre phénomène calorifique dont l'équivalent mécanique aurait déjà été mesuré, ou bien l'effet calorifique produit par un courant électrique dépensant une puissance électrique connue. Une autre méthode indirecte résulte de ce que le rapport entre l'unité de quantité de chaleur et l'unité mécanique de travail se rencontre dans toutes les formules de thermodynamique, où figurent à la fois un travail mécanique et une énergie calorifique, comme l'équation de Clapeyron ou de R. Mayer. Une pareille équation permettrait de calculer l'*équivalent mécanique* si tous les autres termes étaient exactement connus. Mais il n'en est jamais ainsi; et ces équations doivent être employées, non pas pour le calcul de l'équivalent mécanique, mais seulement pour la détermination de quelque autre quantité en considérant au contraire la valeur de l'équivalent mécanique comme fournie par des expériences directes.

LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'EAU.

L'historique détaillé et la discussion de toutes les expériences jusqu'en 1878 ont été donnés par H.-A. Rowland dans son grand Mémoire [1] : *L'équivalent mécanique de la chaleur*. Dans ce

---

[1] Rowland, *Proc. American Academy*, t. XV, p. 75-200; 1879-1880.

Digitized by Google

Rapport, nous ne renverrons donc à aucun des travaux antérieurs à 1878. Ce sont du reste les travaux de Rowland qui ont fait comprendre les véritables difficultés de la question.

MÉTHODES.

Comme nous l'avons dit dans l'Introduction, deux types de méthodes permettent de déterminer la chaleur spécifique de l'eau, des méthodes directes, ou bien des méthodes indirectes faisant intervenir des phénomènes étrangers, ou même de pures formules de Thermodynamique.

La méthode directe, qui consiste à produire un accroissement de température par l'agitation mécanique de l'eau, a été employée par divers expérimentateurs : Joule (1) en 1878, Rowland en 1878 et 1879, Tatham (2) en 1885, Cooper et Anderson (3) en 1887, Miculescu (4) en 1892 et Reynolds et Moorby (5) en 1897. En 1882, Cantoni et Gerosa (6) ont mesuré l'équivalent mécanique de la chaleur produite par la chute du mercure. Sahulka (7), en 1890, a développé une méthode dans laquelle la chaleur produite par le frottement était déterminée par des mesures de rayonnement.

Les méthodes indirectes comportant une élévation de température de l'eau au moyen de courants électriques ont aussi été employées par plusieurs expérimentateurs; Fletcher (8) en 1881, Griffiths (9) en 1893, Schuster et Gannon (10) en 1894, Ayrton

---

(1) Joule, *Phil. Trans.*, t. CLXIX, Part II, p. 365-385; 1878. — *Scientific Papers*, Vol. I, p. 632-657.

(2) Tatham, *Jour. Franklin Institute*, t. CXX, p. 449-453; 1885.

(3) Cooper and Anderson, *B. A. Report*, 562-564; 1887.

(4) Miculescu, *Ann. de Chimie et de Physique*, t. XXVII, p. 202-238; 1892.

(5) Reynolds and Moorby, *Phil. Trans.*, t. CXC, A, p. 301-422; 1897. — *Proc. Roy. Soc.*, t. LXI, p. 293-296; 1897 (résumé).

(6) Cantoni e Gerosa, *R. Acc. dei Lincei*, t. III, 1882 — *Beibl.*, t. VII, p. 242; 1883.

(7) Sahulka, *Wied. Ann.*, t. XLI, p. 748-755; 1890.

(8) Fletcher, *Amer. J. Sc.*, t. XXX, p. 22-34; 1885.

(9) Griffiths, *Phil. Trans.*, t. CLXXXIV, A, p. 361-504; 1893. — *Proc. Roy. Soc.*, t. LIII, p. 6-18; 1893 (résumé).

(10) Schuster and Gannon, *Phil. Trans.*, t. CLXXXVI, A, p. 415-467; 1895. — *Proc. Roy. Soc.*, t. LVII, p. 25-31; 1894 (résumé).

Digitized by Google

et Haycraft (1) en 1895 et Callendar et Barnes (2) en 1899. Enfin Jahn (3) en 1885 et Dieterici (4) en 1888 ont employé le courant électrique pour produire la fusion de la glace dans un calorimètre Bunsen à poids. Comme d'autres expérimentateurs avaient antérieurement déterminé la quantité de mercure rentrant dans le calorimètre quand on introduit, dans l'éprouvette centrale, une quantité connue d'eau à 100°C., la masse de mercure correspondant à une *calorie moyenne* pouvait être considérée comme connue. Dès lors, Jahn, comme Dieterici, se trouvait en mesure de comparer l'équivalent dynamique du courant avec l'énergie calorifique que nous avons appelée *calorie moyenne*.

D'Arsonval (5) en 1891, puis Baille et Féry (6) en 1898 ont utilisé l'élévation de température produite par des courants de Foucault dans un tube de cuivre placé dans un champ tournant. Webster (7) en 1885 mesurait l'élévation de température produite dans un fil métallique par un courant électrique; ayant déterminé la chaleur spécifique relative du fil et de l'eau il obtenait ainsi une valeur de la chaleur spécifique de l'eau.

Des méthodes dépendant de l'application de formules de Thermodynamique ont été employées par Dieterici (4) en 1888, Perot (8) en 1888, et Leduc (9) en 1898.

Parmi ces déterminations de la chaleur spécifique de l'eau, les seules qui nécessitent une étude détaillée sont celles de Joule, de Rowland, de Reynolds et Moorby, de Griffiths, de Schuster et Gannon, et de Callendar et Barnes. Les raisons de ce que nous avançons ici deviendront évidentes par la suite.

---

(1) Ayrton and Haycraft, *Phil. Mag.*, t. XXXIX, p. 160-172; 1895.

(2) Callendar and Barnes, *Electrician*, t. XLIII, p. 775-778; 1899. — *B. A. Report*, 1899.

(3) Jahn, *Wied. Ann.*, t. XXV, p. 49-71; 1885.

(4) Dieterici, *Wied. Ann*, t. XXXIII, p. 417-444; 1888.

(5) D'Arsonval, *Lumière électrique*, t. XXXIX, p. 534; 1891.

(6) Baille et Féry, *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1494-1496; 1898.

(7) Webster, *Proc. American Academy*, t. XX, p. 490-493; 1884-1885.

(8) Perot, *Journ. de Physique*, t. VII, p. 129-148; 1888.

(9) Leduc, *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1860-1861; 1898.

Digitized by Google

RÉSULTATS.

JOULE.

Avant ses expériences de 1878, Joule avait déjà déterminé la chaleur spécifique de l'eau par diverses méthodes dont on trouvera la discussion dans le Mémoire de Rowland ([1]). Cependant la mesure de 1878 est plus précise que les précédentes ([2]). La méthode consistait à échauffer de l'eau contenue dans un vase librement suspendu, en y faisant tourner rapidement un agitateur à palettes. La masse de l'eau et l'équivalent en eau du calorimètre étaient soigneusement déterminés; l'accroissement de température était observé à l'aide d'un thermomètre à mercure; et l'on évaluait le travail dépensé dans l'échauffement de l'eau. A cet effet, le couple exercé sur le calorimètre par la rotation des palettes était équilibré au moyen du couple créé par deux fils tendus tangentiellement au calorimètre, fils qui passaient sur des poulies et supportaient des poids. Si l'on représente par M le couple, supposé constant, et si le nombre de tours des palettes par seconde est N, le travail produit par seconde est $2\pi MN$.

Le métal du calorimètre de Joule était équivalent à 4842 grains ($313^g,7$) d'eau à 60° F. (15°,5 C.); la masse d'eau employée dans une expérience était d'environ 79100 grains (5124^g); chaque expérience durait quarante et une minutes et l'élévation de température observée était d'environ 5 degrés F. (2,8 degrés C.). La moyenne des résultats de Joule fut celle-ci. Il faut 772,55 livres-pieds de Manchester (Angleterre) pour élever de 1 degré Fahrenheit la température de 1 livre d'eau prise à 61°,69 F. (échelle du mercure dans le verre). Passant à l'échelle centigrade et au système C.G,S., nous pouvons énoncer ainsi le résultat de Joule : La quantité de travail nécessaire pour élever de un degré centi-

([1]) Rowland, *Proceed. American Academy*, t. XV, p. 75; 1879-80.
([2]) Joule, *Phil. Trans.*, t. CLXIX, p. 365; 1878.

Digitized by Google

grade la température de 1^g d'eau à la température de $16^\circ,5$ dans l'échelle du thermomètre à mercure dans le verre, est de

$$4,177.10^7 \text{ ergs.}$$

En 1895, le Professeur Schuster (1) a comparé le thermomètre de Joule avec un thermomètre Tonnelot, comparé lui-même aux thermomètres du Bureau International à Sèvres. Il a pu alors recalculer la valeur donnée par Joule pour l'équivalent mécanique. Déjà en étudiant ces expériences de Joule, Rowland (2) avait attiré l'attention sur certaines erreurs relatives à la valeur de l'équivalent en eau du calorimètre; en les corrigeant, on élevait d'environ 1 pour 1000 la valeur de la chaleur spécifique de l'eau. Le résultat définitif donné par Schuster est que « la chaleur spécifique de l'eau à $16^\circ,5$ C. dans l'échelle du thermomètre à azote de Sèvres est de

$$4,173.10^7 \text{ ergs ».}$$

Cette valeur moyenne ne diffère que de $\frac{1}{100}$ des meilleures déterminations faites par d'autres physiciens; mais en fait, les trente-cinq déterminations dont Joule déduit le résultat final diffèrent entre elles de plus de 1 pour 100, et son thermomètre ne lui permettait pas une lecture extrêmement précise des températures. Les causes principales de ces écarts étaient l'irrégularité du mouvement de rotation, qui était donné à la main, et une correction incomplète des pertes de chaleur par rayonnement.

ROWLAND.

En 1878 et 1879, le Professeur Rowland, de l'Université Johns Hopkins, a effectué des expériences pour déterminer la chaleur spécifique de l'eau à différentes températures (2). Sa méthode était la même que celle de Joule. Au moyen d'un moteur à pétrole, un agitateur convenablement disposé était mis en rotation rapide (200 à 250 tours par minute) dans un calorimètre porté par un fil de torsion. On empêchait le calorimètre de tourner avec l'agi-

(1) Schuster, *Phil. Mag.*, t. XXXIX, p. 477-501; 1895.
(2) Rowland, *Proc. American Academy*, t. XVI, p. 38-45; 1880-1881.

Digitized by Google

tateur en exerçant sur lui, avec des poids, un couple que l'on pouvait mesurer. L'équivalent en eau du calorimètre était de 347^g et la masse d'eau employée d'environ 8400^g. L'élévation de température atteignait 0,6 degré par minute; on l'observait au moyen de divers thermomètres à mercure dans le verre. Ces thermomètres avaient tous été comparés à un thermomètre à air à volume constant. Les lectures étaient, enfin, réduites à l'*échelle absolue;* on corrigeait, pour cela, les indications du thermomètre à air, au moyen des résultats de Thomson et Joule sur la détente de l'air à travers un diaphragme poreux.

Dans une expérience la température s'élevait, par exemple, de 8° à 30° C; on faisait alors des lectures fréquentes; de degré en degré, ou même tous les demi-degrés, on notait le travail dépensé. De cette manière, une seule expérience pouvait donner un grand nombre de déterminations de la chaleur spécifique de l'eau. Le travail était totalisé pour chaque intervalle de 10 degrés, et $\frac{1}{10}$ du travail nécessaire pour porter la température de 1^g d'eau de $(\theta - 5)^\circ$ à $(\theta + 5)^\circ$ était considéré comme représentant la chaleur spécifique de l'eau à θ° C. Toutes les corrections pour les pertes dues au rayonnement, pour les variations de vitesse de l'agitateur, etc., étaient soigneusement faites.

La manière dont Rowland se servait de son thermomètre à mercure diffère de celle qui est universellement adoptée depuis les travaux du Professeur Pernet, de Zurich, et de MM. Chappuis et Guillaume, du Bureau International. De plus, l'échelle de son thermomètre à air n'était pas comparée aux échelles les mieux définies. Aussi, en 1897, une série de comparaisons ont-elles été entreprises, à l'Université Johns Hopkins, entre les thermomètres de Rowland, d'une part, et, d'autre part, trois thermomètres à mercure de Tonnelot étalonnés au Bureau International, ainsi qu'avec un thermomètre à platine de Griffiths et Callendar. On a utilisé ces mesures pour calculer à nouveau les nombres de Rowland. La Table suivante donne les valeurs de la chaleur spécifique de l'eau telles que Rowland les a d'abord publiées, puis telles qu'elles ont été recalculées, d'abord par Day [1], et ensuite par

---

[1] Day, *Physical Review*, t. VI, p. 193-222; 1898. — *Phil. Mag.*, t. XLVI, p. 1-29; 1898.

Digitized by Google

Waidner et Mallory (¹) [*voir* aussi deux Mémoires de Griffiths (²)].

Températures.	Valeurs originales de Rowland. Échelle absolue.	Recalculées par Day. Échelle du thermomètre à hydrogène de Sèvres.	Les mêmes réduites au thermomètre à azote de Sèvres.	Recalculées par Waidner et Mallory. Thermomètre à azote de Sèvres.
5°....	4,212	»	»	»
10....	4,200	4,196	4,194	4,195.10⁷ ergs.
15....	4,189	4,188	4,186	4,187
20....	4,179	4,181	4,180	4,181
25....	4,173	4,176	4,176	4,176
30....	4,171	4,174	4,174	4,175
35....	4,173	4,175	4,175	4,177

Entre 15° et 25°, ces résultats peuvent être représentés ainsi :

$$C_\theta = C_{15}[1 - 0{,}000409(\theta - 15)] \text{ (valeurs originales).}$$
$$C_\theta = C_{15}[1 - 0{,}00026\ (\theta - 15)] \text{ (valeurs recalculées).}$$

Pernet (³) a aussi essayé de rectifier les valeurs de Rowland au moyen d'une étude soignée de deux thermomètres Baudin faits avec le même verre et de la même construction que ceux de Rowland; mais ses nombres sont presque exactement de 1 pour 400 plus faibles que ceux obtenus par Day et par Waidner et Mallory, et, en pareil cas, on doit accorder une plus grande confiance aux comparaisons directes.

Rowland avait pris soin de varier, autant que possible, les conditions de ses expériences. Il a fait en tout trente séries d'observations, faisant tourner son moteur à différentes vitesses, employant différents thermomètres, et poursuivant ses mesures dans différents intervalles de températures. On doit donc attribuer un grand poids à ses déterminations. On pourrait seulement objecter que l'intervalle de 10 degrés est trop grand pour donner la chaleur spécifique à la température moyenne, et que la correction de rayonnement devient incertaine à partir de 30° C. Comme le dit

(¹) Waidner and Mallory, *Physical Review*, t. VIII, p. 193-236; 1899.

(²) Griffiths, *Nature*, t. LVI, p. 258-259; 1897. — *Proc. Roy. Soc.*, t. LXI, p. 479-481; 1897.

(³) Pernet, *Festschrift der Naturf. Ges. in Zürich*, t. II, p. 121-148; 1896.

Digitized by Google

lui-même Rowland, « l'erreur due au rayonnement est presque annulée, au moins entre 0° et 30°, en portant l'enceinte à une température convenable; mais il peut y avoir à cette température (30°) une petite erreur qui tendrait à faire trouver une chaleur spécifique trop grande, et il est possible que la chaleur spécifique de l'eau continue à décroître jusqu'à 40° ».

Rowland estimait que l'erreur probable de ses expériences était inférieure à *deux pour mille;* mais, maintenant que ses mesures thermométriques ont été corrigées, l'erreur est probablement réduite à moins de *un pour mille;* à moins qu'il n'y ait eu quelque erreur systématique constante, ce qui est extrêmement improbable. La méthode employée par Rowland dans ses lectures thermométriques est sujette à de sérieuses erreurs (*voir* Pernet, *l. c.*); et dans les comparaisons faites par Day et par Waidner et Mallory il est possible que les thermomètres n'aient pas été employés identiquement de la même manière que par Rowland. Il n'y a pas de raison évidente, cependant, pour penser, avec Pernet, qu'il y a eu une erreur systématique dans les recherches de Rowland.

REYNOLDS ET MOORBY.

Le professeur Osborne Reynolds, de *Owens College* (Manchester), a combiné, en 1897, un plan d'expériences pour déterminer la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 0° et 100°; les expériences ont été effectuées par M. Moorby (¹).

On avait installé un frein hydraulique sur l'arbre d'un moteur à triple expansion de 100 chevaux faisant 300 tours à la minute. L'eau de réfrigération était prise à 0°; elle circulait avec une vitesse telle qu'elle atteignait, en sortant, une température voisine de 100° C. En même temps, on mesurait la puissance au moyen des poids dont était chargé le frein. Pour éliminer autant que possible les erreurs constantes, trois essais furent faits à pleine charge, suivis de trois essais sous faible charge, chaque essai durant soixante minutes. On considéra, enfin, comme équivalentes

(¹) Reynolds and Moorby, *Phil Trans.*, t. CXC, p. 381; 1897. — *Proc. Roy. Soc.*, t. LXI, p. 293; 1897.

Digitized by Google

la *différence* des quantités de travail sous les deux régimes et la *différence* des quantités de chaleur correspondantes.

Dans les essais à pleine charge, le frein était ajusté pour un couple de 1200 livres-pieds, et la quantité d'eau qui le traversait était d'environ 960 livres en soixante minutes. Dans les essais sous faible charge, le couple était généralement de 600 livres-pieds et la quantité d'eau passant en soixante minutes était d'environ 475 livres. Six essais ont été faits avec un couple de 400 livres-pieds.

L'attention la plus extrême était portée sur toutes les causes d'erreurs, même les plus faibles, et il n'y a, dans les résultats finaux, aucune cause d'erreur qui paraisse avoir été négligée. Ces résultats peuvent être présentés ainsi :

	Travail moyen par essai en livres-pieds, à Manchester.	Chaleur moyenne par essai en livres-degrés Fahrenheit.
21 essais, avec couple de 1200 livres-pieds.....	134337403	172685
17 essais avec couple de 600 livres-pieds. 4 essais avec couple de 400 livres-pieds.	61355503	78867
Différences.....	72981900	93818

La *chaleur spécifique Fahrenheit moyenne,* sans correction, déduite des différences est alors 777,91 livres-pieds. En réduisant les poids au vide, en tenant compte de l'air dissous, de la vapeur d'eau, etc., on ne trouve plus que 776,94. En transformant enfin cette quantité en ergs, elle devient $4,1832.10^7$. C'est-à-dire que la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 0° et 100°C. est

$$4,1832.10^7 \text{ ergs.}$$

Si nous admettons la valeur trouvée par Rowland pour la chaleur spécifique à 15°C. de l'échelle du thermomètre à azote, savoir $C_{15} = 4,188.10^7$, nous aurons

$$\frac{C_{0-100}}{C_{15}} = 0,9988.$$

Digitized by Google

GRIFFITHS.

M. E.-H. Griffiths, de Cambridge (Angleterre), a étudié la chaleur spécifique de l'eau au moyen de l'échauffement produit par un courant électrique, en se mettant à l'abri, dans une large mesure, des causes d'erreurs auxquelles étaient sujettes les expériences antérieures où l'on s'était servi de courants électriques [1].

L'effet calorifique d'un courant électrique permanent, qui dure t secondes, peut être représenté par l'une des expressions

$$Eit = i^2 Rt = \frac{E^2 t}{R},$$

où

E = force électromotrice,
i = intensité du courant,
R = résistance.

E peut être mesuré au moyen d'un élément Latimer Clark, i au moyen d'un voltamètre à argent, et R au moyen d'un étalon mercuriel.

Les trois quantités E, i et R peuvent alors être déterminées respectivement en volts, en ampères et en ohms, si l'on considère comme données par des recherches antérieures la valeur de l'élément Latimer Clark en volts, la quantité d'argent déposée par un ampère et la résistance de l'étalon mercuriel en ohms. Mais, par définition, l'énergie libérée à chaque seconde par un ampère entre deux points ayant une différence de potentiel de 1 volt est de 10^7 ergs; si donc E, i et R sont connus en volts, ampères et ohms, l'énergie se trouve exprimée en ergs.

Dès lors, si l'on immerge dans l'eau d'un calorimètre une bobine de fil traversée par un courant, l'énergie dépensée dans l'échauffement de l'eau pourra être déterminée par trois procédés différents. On pourra :

1° Mesurer E, i et t ou E et $\int i\,dt$,
2° Mesurer i, R et t,
3° Mesurer E, R et t.

---

(1) E.-H. Griffiths, *Phil. Trans.*, t. CLXXXIV, p. 361; 1893.

Digitized by Google

Griffiths s'est servi de la troisième méthode, bien que ce fût, pour plusieurs raisons, la plus difficile. La principale difficulté réside dans la mesure de R; car, à moins que cette résistance ne soit mesurée pendant le passage du courant, il est nécessaire de connaître la température du fil et le coefficient de variation de sa résistance avec la température. Or la température du fil *n'est pas* celle de l'eau qui l'environne. Griffiths a cherché à tourner cette difficulté en faisant tout d'abord toute une série d'expériences pour connaître la différence de température qui pouvait exister entre l'eau et le fil quand l'eau était portée successivement à des températures données, et que l'on maintenait entre les extrémités du fil une force électromotrice de valeur connue. La résistance du fil avait été mesurée à une certaine température, et son coefficient de température avait également été déterminé. Avec ces données, quand, dans une expérience calorimétrique, on lisait la température de l'eau, on en pouvait déduire la résistance réelle du fil. Griffiths trouva ainsi que, pour obtenir une concordance satisfaisante des résultats, il était nécessaire d'agiter très rapidement le liquide. Il réalisa donc un bon agitateur, tournant environ à 200 tours par minute; mais l'élévation de température produite par l'agitateur seul représentait, dans certains cas, jusqu'à 10 pour 100 de l'énergie totale. La correction qu'entraîne nécessairement cette agitation résultait d'une série d'expériences préliminaires.

L'appareil de Griffiths consistait en un fil de platine de $0^{cm},010$ de diamètre et de 33^{cm} de longueur, ayant une résistance d'environ 9 ohms, enroulé à l'intérieur d'un calorimètre ayant 8^{cm} de diamètre et 8^{cm} de hauteur et dont l'équivalent en eau était de 85^{g}. Ce fil était chauffé au moyen du courant d'une batterie d'accumulateurs. Les extrémités du fil étaient maintenues à une différence de potentiel constante, par opposition avec un groupe d'éléments Latimer Clark. On faisait alors monter de 14°C. à 25°C. la température du calorimètre en notant la température et l'heure au voisinage de chaque degré. L'expérience durait de quarante à quatre-vingts minutes. Les forces électromotrices ont varié de trois à six Latimer Clark. Les expériences ont été faites en se servant de quantités d'eau variables. En prenant les différences des quantités d'énergie et les différences des quantités de chaleur mises

Digitized by Google

en jeu dans ces expériences on éliminait un grand nombre d'erreurs, et l'équivalent en eau du calorimètre disparaissait de l'équation finale. En définitive, la mesure finissait par dépendre d'une différence de 120^g entre les masses d'eau employées dans deux expériences.

Griffiths a mesuré ses forces électromotrices en fonction du Latimer Clark étalon du laboratoire Cavendish; ses résistances en fonction de l'ohm *B. A*, 1892, identique à l'*ohm international* défini en 1893; ses temps au moyen d'un chronomètre étalonné, et ses températures au moyen d'un thermomètre à mercure Hicks qui avait été comparé avec un thermomètre au platine de Griffiths-Callendar, ainsi qu'avec un thermomètre à mercure Tonnelot étalonné au Bureau International. Conformément aux expériences de Glazebrook et Skinner (1), il admit pour la force électromotrice du Latimer Clark du laboratoire Cavendish à 15° la valeur 1,4344 volt, et pour sa variation avec la température l'expression $1 + 0,00077(15 - \theta)$.

Les résultats peuvent s'exprimer ainsi : La chaleur spécifique de l'eau à 15° (échelle du thermomètre à azote) est de

$$C_{15} = 4,1940.10^7 \text{ ergs.}$$

et entre les températures de 15° et 25°, elle est donnée par la formule

$$C_\theta = 4,1940.10^7 [1 - 0,000266(\theta - 15)].$$

Depuis, Griffiths (2) a découvert une erreur de calcul qui élève ses résultats à

$$C_\theta = 4,198.10^7 [1 - 0,000266(\theta - 15)].$$

Plus récemment, Schuster (*loc. cit.*) a signalé une autre erreur de 1 pour 4000; mais celle-ci est compensée par une autre petite erreur découverte (3) dans la valeur de la force électromotrice de l'élément Latimer Clark : celle-ci était seulement de $1,4342^{volt}$ à 15° C.

---

(1) Glazebrook and Skinner, *Phil. Trans.*, t. CLXXXIII, p. 567-629; 1892.
(2) Griffiths, *Proc. Roy. Soc.*, t. LV, p. 23-26; 1894.
(3) Griffiths, *Phil. Mag.*, t. XL, p. 431-454; 1895.

Digitized by Google

En conséquence, les valeurs finales de Griffiths sont, dans l'échelle du thermomètre à azote,

à 15°C.....	4,198.10⁷ ergs.
20°C.....	4,192.10⁷.
25°C.....	4,187.10⁷.

Comme critique de la méthode, on peut dire que Griffiths, en employant d'aussi petites quantités d'eau, a accru les chances d'erreurs systématiques du côté des corrections de rayonnement. On se reportera, à ce sujet, aux critiques formulées par Schuster et à la réponse de Griffiths (¹).

En tout cas, on ne peut pas considérer comme parfaitement satisfaisante une expérience dans laquelle ce sont des recherches accessoires qui fournissent deux quantités aussi importantes que la résistance du fil pendant la mesure, et la correction pour l'agitation du calorimètre. Il n'est pas certain que les circonstances aient été identiques dans ces expériences auxiliaires et dans les expériences définitives. Les premières expériences sur la température du fil chauffé par le courant, faites avant les expériences principales, ne concordent pas avec celles qui ont été faites ensuite. Elles ont été rejetées, il est vrai, pour des raisons suffisantes. Mais il est regrettable que ces expériences préliminaires n'aient pas été satisfaisantes, et il peut alors rester une légère incertitude sur la valeur adoptée pour la correction.

Il y a, d'autre part, un doute considérable sur la valeur exacte de la force électromotrice de l'étalon Latimer Clark du laboratoire Cavendish (²). En effet, Kahle (³) a déduit d'une nouvelle détermination de l'équivalent électrochimique de l'argent que la valeur de l'étalon Latimer Clark en H de l'Institut physico-technique impérial, était de 1,4325 volt à 15°C., et, comme cet étalon a été comparé à celui du laboratoire Cavendish, la valeur de ce dernier peut aussi en être déduite. La valeur corrigée

(¹) Griffiths, *Nature*, t. LVI, p. 258-259; 1897.

(²) Wolff, *Johns Hopkins University Circulars*, t. XVII; June 1898. — Waidner and Mallory, *loc. cit.*

(³) Kahle, *Wied. Ann.*, t. LIX, p. 532-574; 1896. — *Zeitsch. für Instrumentenkunde*, t. XVIII, p. 229-267; 1898. — *Wied. Ann.*, t. LXVII, p. 1-37; 1899 (réimpression du précédent).

Digitized by Google

calculée par Kahle est de 1,4329 volt à 15° C. [Les dernières expériences de Patterson et Guthe (¹) la feraient égale à 1,4327 volt.] Comme Griffiths s'est servi de la valeur 1,4342 volt, et comme cette valeur entre au carré dans l'équation, la correction correspondante est presque exactement de 2 pour 1000. En corrigeant de cette manière les résultats de Griffiths, on obtient, dans l'échelle du thermomètre à azote,

à 15° C.	$4,190.10^7$.
20° C.	$4,184.10^7$.
25° C.	$4,179.10^7$.

SCHUSTER ET GANNON.

La méthode combinée par le professeur Schuster, de *Owens College* (Manchester), et mise en œuvre par M. Gannon et lui, consistait à élever la température de l'eau d'un calorimètre au moyen d'un courant électrique, en maintenant constante la force électromotrice aux extrémités du fil chauffé et en mesurant la quantité d'électricité par un voltamètre à argent [c'est ce que nous appelions précédemment la *première méthode*]. L'accroissement de température était déterminé par un thermomètre à mercure Baudin, comparé directement avec un Tonnelot, étalonné au Bureau International. Le calorimètre avait un équivalent en eau de 27^g, et la masse d'eau employée était d'environ 1514^g. Le fil chauffé, en *platinoïd*, avait 760^{cm} de longueur, et environ 31 ohms de résistance. La force électromotrice, produite par des accumulateurs, était constamment équilibrée par vingt éléments Latimer Clark. Le courant était alors environ de 0,9 ampère; il passait dans le fil à échauffer, en série avec un voltamètre à argent consistant en une plaque d'argent et un creuset de platine de 9^{cm} de diamètre sur 4^{cm} de hauteur, pesant environ 64^g. Une expérience durait dix minutes, pendant lesquelles on déposait environ $0^g,56$ d'argent, tandis que la température du calorimètre montait de 2,2 degrés C. Toutes les expériences furent faites vers la température de 19° C. Le résultat final est la moyenne

(¹) PATTERSON and GUTHE, *Physical Review*, t. VII, p. 257-282; 1898.

Digitized by Google

de six expériences bien concordantes. Schuster et Gannon ont pris, comme force électromotrice de leur Latimer Clark étalon,

$$1^{v},4340[1 - 0,000814(\theta - 15) + 0,000007(\theta - 15)^{2}],$$

et, comme équivalent électrochimique de l'argent, $0^{g},001118$ par ampère et par seconde.

En adoptant ces valeurs, leurs expériences donnent, dans l'échelle du thermomètre à azote :

Équivalent mécanique de la calorie à $19^{\circ},1$ C $= 4,1905.10^{7}$ ergs.

Quelques observations sont nécessaires. On s'est servi d'un seul voltamètre; et l'on n'a, du reste, fait varier aucune des conditions expérimentales. Les corrections de rayonnement ont été très soigneusement étudiées, mais on ne donne aucun détail sur le fonctionnement de l'agitateur et sur la correction qui en résulte; or Griffiths insiste fortement dans ses recherches sur la nécessité d'une agitation énergique, pour ne pas dire violente. Ces circonstances rendent le résultat final assez incertain, dans une proportion difficile à estimer, mais qui n'est probablement pas très grande. Enfin, il semble probable, d'après les travaux de Kahle et de Patterson et Guthe, que l'équivalent électrochimique de l'argent est 0,001119 au lieu de 0,001118; la valeur donnée par Schuster et Gannon pour la chaleur spécifique de l'eau à $19^{\circ},1$ devrait alors être remplacée par $4,189.10^{7}$; et si une nouvelle correction de un pour mille doit être faite pour la même raison sur la force électromotrice de leur élément Latimer Clark, le résultat définitif de ces expériences est

$$4,185.10^{7} \text{ ergs.}$$

CALLENDAR ET BARNES.

Les dispositifs expérimentaux de Callendar et Barnes avaient été indiqués par le professeur Callendar quand il était à l'Université Mac Gill de Montréal. On faisait circuler de l'eau, à vitesse constante, dans un tube de verre suivant l'axe duquel se trouvait un fil chauffé par le courant électrique. On mesurait la force électromotrice aux extrémités du fil, l'intensité du cou-

Digitized by Google

rant et la durée de l'expérience. Les températures de l'eau à l'entrée et à la sortie du tube étaient déterminées par deux thermomètres au platine. Enfin, la masse d'eau chauffée était facile à connaître. Le tube avait une *chemise de vide* et était placé dans un bain à température constante. Six tubes différents ont été employés, et les recherches semblent avoir été conduites avec la plus grande habileté. Il n'a été publié, cependant, sur ces expériences, qu'une simple Note préliminaire; il n'est donc pas possible d'en faire une critique précise.

La force électromotrice était mesurée en fonction d'un élément Latimer Clark, et le courant au moyen d'un potentiomètre et d'une résistance étalon. La force électromotrice de l'élément Latimer Clark était supposée égale à 1,4342 volt à 15° C. et les températures réduites à l'échelle du thermomètre à azote de Sèvres.

Le but immédiat du travail n'était pas de déterminer la chaleur spécifique de l'eau à une température particulière, mais bien les variations de cette chaleur spécifique avec la température.

Les auteurs résument leurs résultats par la formule

$$C_\theta = C_{40}[1 + 0,000005(\theta - 40)^2],$$

qui s'applique de 4° à 60° C.

Ils ne donnent aucune valeur absolue pour la chaleur spécifique de l'eau; mais du diagramme qu'ils ont publié on peut déduire qu'ils ont trouvé

$$C_{40} = 4,179 \cdot 10^7 \text{ ergs (échelle du thermomètre à azote).}$$

S'il y a une erreur de 1 pour 1000 dans la valeur de la force électromotrice de l'élément Latimer Clark, ce résultat doit être ramené à

$$C_{40} = 4,171 \cdot 10^7 \text{ ergs.}$$

Remarques sur les étalons électriques (1). — Aucune signification ne peut être attachée à l'*équivalent électrochimique de l'argent* tant que la construction et le mode d'emploi du voltamètre à argent ne sont pas très rigoureusement spécifiés; et, même alors, il reste un doute grave, à moins que plusieurs instruments ne soient employés en série. Ce fait

(1) *Voir* les Rapports de M. Gouy et de M. Leduc. (*Rapports*, t. II.)

Digitized by Google

est nettement établi par les travaux récents de Richards, Collins et Heimrod (1) à l'Université Harvard et de Merrill à l'Université Johns Hopkins (2). Les premiers ont montré, par la comparaison de leur voltamètre à vase poreux avec d'autres instruments, que l'équivalent électrochimique par ampère et seconde est de 0,001 1172 avec leur appareil, tandis que Patterson et Guthe ont trouvé 0,001 1193 avec l'appareil dont ils se servaient. Cependant, si le même voltamètre et la même technique sont employés dans la détermination de l'équivalent électrochimique et dans celle de la force électromotrice d'un élément Latimer Clark, la valeur de celle-ci est indépendante de la valeur trouvée pour l'équivalent électrochimique [*voir* un travail récent de Guthe (3)]. La valeur donnée par Kahle pour la force électromotrice des étalons Latimer Clark de l'Institut physico-technique est donc probablement exacte. Or l'étalon Latimer Clark du laboratoire Cavendish a été comparé avec les étalons allemands; par conséquent sa valeur doit être considérée comme connue, et la correction faite sur la valeur de la chaleur spécifique trouvée par Griffiths est bien justifiée.

Dans la méthode employée par Schuster et Gannon, qui mesuraient séparément la force électromotrice et l'intensité du courant, une correction peut être légitimement faite sur la force électromotrice, mais celle qu'on doit faire sur le courant est moins sûre, puisqu'on ne sait pas quelle est la quantité exacte d'argent qu'un coulomb devait déposer dans leur voltamètre : la correction faite provisoirement est probablement dans le sens exact.

Les éléments étalons employés par Callendar et Barnes n'ont pas été comparés avec ceux de l'Institut physico-technique, et aucune correction ne peut leur être appliquée avec certitude. Les nombres donnés précédemment sont probablement *par excès*.

Pour des raisons évidentes, la correction faite aux résultats de Dieterici donnés ci-après est incertaine, mais n'est probablement pas très inexacte.

RECHERCHES DIVERSES.

Dieterici. — M. C. Dieterici, de Berlin (4), a employé la méthode qui consiste à faire fondre la glace d'un calorimètre Bunsen en faisant passer un courant électrique dans un fil métallique, placé dans l'éprouvette centrale de ce calorimètre. Il déterminait

(1) Richards, Collins and Heimrod, *Proc. American Academy*, t. XXXV, p. 123-150; 1899.

(2) Merrill, *Physical Review*, t. X; 1900.

(3) Guthe, *Physikalische Zeitsch.*, n° 212, p. 35; Feb. 23, 1900.

(4) Dieterici, *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 417-444; 1888; t. XXXVII, p. 494-508; 1889.

Digitized by Google

l'intensité du courant au moyen d'un voltamètre à argent et mesurait la résistance du fil pendant le passage même du courant. Pour calculer ses propres expériences, il a admis, d'après des mesures faites par d'autres physiciens, que $0^g,01544$ de mercure rentrent dans un calorimètre Bunsen, quand on fait fondre la quantité de glace correspondant à une *calorie moyenne* (c'est-à-dire à la centième partie de l'énergie nécessaire pour porter la température de 1^g d'eau de 0° à 100° C.). Le fil chauffé, en maillechort, avait 100^{cm} de longueur et environ 1,7 ohm de résistance; il était immergé dans de l'huile de kérosène. On employait un courant sensiblement constant de 0,7 ou 0,5 ampère qui passait pendant 10 à 40 minutes. La résistance était mesurée en *ohms légaux,* et l'on admettait le nombre 0,001 1183 pour l'équivalent électrochimique de l'argent par ampère et par seconde. De cette manière, Dieterici arrive pour la calorie moyenne à la valeur $4,2436.10^7$ ergs. En corrigeant cette valeur pour la ramener à l'*ohm international* elle devient $4,233.10^7$; et si la véritable valeur de l'équivalent électrochimique de l'argent est prise égale à 0,001 1193, le résultat de Dieterici devient

$$4,225.10^7 \text{ ergs.}$$

Cette valeur est très incertaine, car, sans parler des erreurs d'expériences, nous ne connaissons que très imparfaitement la quantité de mercure correspondant à une calorie moyenne. Dieterici admet $0^g,01544$ comme moyenne des résultats de Bunsen (1), de Schuller et Wartha (2) et de Velten (3), mais ces résultats sont extrêmement discordants. De plus récentes déterminations de v. Zakrzevski (4) et de Staub (5) donnent respectivement 0,01557 et 0,01526.

Si la valeur absolue trouvée par Reynolds et Moorby pour la calorie moyenne, savoir $4,1852.10^7$ ergs, était correcte, la quantité

(1) Bunsen, *Pogg. Ann.*, t. CXLI, p. 1-31; 1870, traduit in *Phil. Mag.*, t. XLI, p. 161-182; 1871.
(2) Schuller und Wartha, *Wied. Ann.*, t. II, p. 359-383; 1877.
(3) Velten, *Wied. Ann.*, t. XXI, p. 31-64; 1884.
(4) V. Zakrzevski, *Wied. Ann.*, t. XLVII, p. 155-162; 1890.
(5) Staub, *Inaug. Diss.*, Zürich, 1890.

Digitized by Google

de mercure correspondante devrait être 0,01529, puisque la valeur $4,225.10^7$ de Dieterici correspond à la quantité de mercure 0,01544. La différence entre 0,01529 et 0,01544, pourtant, est trop grande, et il paraît alors probable qu'il y a quelque autre cause d'erreur.

Dieterici a fait aussi le calcul de la chaleur spécifique au moyen de l'équation de Mayer relative aux gaz : $J = \frac{R}{C_p - C_v}$, en se servant des valeurs expérimentales de R, de C_p et du rapport γ des chaleurs spécifiques qui ont été obtenues pour l'air par Röntgen, par Müller et par Regnault. Il trouve ainsi que la chaleur spécifique à 15° C. est $4,1941.10^7$; mais on ne peut pas attacher une grande importance à ce résultat.

Jahn. — Comme Dieterici, Jahn a employé un calorimètre de Bunsen; mais comme la détermination de la calorie moyenne n'a été faite qu'incidemment dans ses recherches, la valeur obtenue ne peut pas avoir un grand poids : il a trouvé $4,175.10^7$ ergs.

Miculescu. — Miculescu a employé une méthode mécanique directe, en agitant l'eau d'un calorimètre cylindrique avec un agitateur à hélices qu'un moteur électrique faisait tourner rapidement. Un courant d'eau passait autour du cylindre et les températures de l'eau à l'entrée et à la sortie étaient déterminées au moyen d'un couple thermoélectrique qui avait été comparé avec un thermomètre Tonnelot étalonné au Bureau International. Le moteur était placé sur un support qui pouvait tourner autour d'un axe horizontal parallèle à l'arbre du moteur, mais un poids placé à l'extrémité d'un levier empêchait l'entraînement du moteur, et c'est de cette manière que la puissance était mesurée.

La masse d'eau échauffée variait de 5000^g à 14000^g, sa température montait d'environ 2 degrés. La longueur du bras de levier du dynamomètre est donnée comme égale à $0^m,280$. La valeur finale de la chaleur spécifique de l'eau à 11°,5 C. (échelle du thermomètre à azote) est de

$$4,1857.10^7 \text{ ergs.}$$

Il est difficile d'assigner la limite d'incertitude de ce résultat,

Digitized by Google

en raison de l'incertitude sur la longueur du bras de levier, dont aucune mesure n'est donnée, si ce n'est la valeur finale de 28^{cm} (1).

Ayrton et Haycraft. — Ces expérimentateurs ont combiné et décrit un appareil de manipulation. On échauffe l'eau d'un calorimètre au moyen d'un courant électrique dont l'intensité et la force électromotrice sont mesurées par des appareils Weston. Peu de détails sur les expériences; mais la valeur finale du résultat est donnée comme égale à $4,195.10^7$, probablement à 15°C.

Leduc. — La plus récente détermination de la chaleur spécifique au moyen de la formule de Mayer est celle de Leduc (2), qui a calculé les constantes pour l'air. Il trouve $4,189.10^7$ ergs, sans spécifier la température. Les erreurs inhérentes à la méthode sont, naturellement, très considérables; ce résultat est donc de peu d'importance.

Perot. — La meilleure détermination de la chaleur spécifique, au moyen de la formule de Clapeyron pour les changements d'état, est due à Perot, qui a mesuré les différentes constantes sur le même échantillon d'éther. La valeur trouvée pour la chaleur spécifique est $4,167.10^7$ ergs, aucune température n'étant spécifiée. Ici encore on peut craindre de sérieuses erreurs.

Cowper et Anderson. — L'équivalent mécanique de la chaleur a été mesuré grossièrement, mais sur une grande échelle, par Cowper et Anderson, qui ont employé un moteur de 5 chevaux et un frein hydraulique de Froude dans lequel on échauffait

---

(1) Cette insuffisance du travail de M. Miculescu, signalée par M. Ames et par d'autres auteurs, bien qu'indiscutable, ne semble pas avoir l'importance qui lui a été généralement attribuée. J'ai fait de vains efforts pour retrouver le levier dont s'est servi M. Miculescu, et pour vérifier sa longueur; mais on peut admettre comme à peu près certain que l'erreur qu'il a pu commettre ne dépasse pas sensiblement $0^{mm},1$ ou $\frac{1}{2800}$ en valeur relative, cette précision étant facile à atteindre dans tout laboratoire bien outillé. La mesure de l'intervalle de 2 degrés dans lequel opérait M. Miculescu est, sans aucun doute, affectée d'une incertitude relative plus grande. CH.-ÉD. GUILLAUME.

(2) LEDUC, *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 1860-61; 1898; t. CXXVII, p. 659-662; 1898; t. CXXVII, p. 860-862; 1898. — *Ann. de Chimie et de Physique*, t. XV, p. 5-115; 1898.

Digitized by Google

d'environ 20 degrés F. un gallon d'eau par minute. Leur résultat préliminaire, pour l'équivalent mécanique (échelle Fahrenheit) fut de 769 livres-pieds, ce qui fait environ $4,14.10^7$ ergs dans l'échelle centigrade. Aucun détail n'est donné relativement aux températures.

W.-P. Tatham. — Une méthode semblable a été employée par W.-P. Tatham en étudiant un grand dynamomètre. Le plan des expériences avait été indiqué par le professeur Marks. Un moteur de 46 chevaux échauffait de l'eau par agitation dans un cylindre de 3 pieds de diamètre sur 3 pieds de longueur. La température de 1223 livres d'eau s'est élevée de 15,5 degrés C. en trois heures. Le résultat obtenu pour l'équivalent mécanique (système Fahrenheit) est 772,81 livres-pieds, ce qui représente $4,16.10^7$ ergs dans le système centigrade.

Christiansen. — Un appareil de laboratoire a été décrit par Christiansen ([1]). Il consiste en un système de palettes tournant dans un calorimètre plein d'eau. On a trouvé, pour la chaleur spécifique vers 19°, des résultats de l'ordre de $429^{kgm},00$ à $430^{kgm},60$, c'est-à-dire une moyenne d'environ $4,21.10^7$ ergs.

D'Arsonval. — D'Arsonval a combiné une méthode qui consiste à échauffer de l'eau contenue dans un tube de cuivre en maintenant celui-ci immobile dans un champ magnétique tournant. On empêche le tube de suivre la rotation du champ en exerçant sur lui un couple que l'on mesure. L'équivalent mécanique de la chaleur a été trouvé de 421^{kgm} à 427^{kgm} à Paris, la moyenne étant d'environ $4,16.10^7$ ergs.

Baille et Féry. — Une méthode analogue à celle de d'Arsonval a été employée par Baille et Féry. Un cylindre de cuivre est encore maintenu immobile dans un champ magnétique tournant. On n'a publié que des résultats préliminaires qui sont sans grande valeur : la méthode n'est pas de celles qui comportent une grande précision.

([1]) Christiansen, *Wied. Ann.*, t. XL, p 374-376; 1893.

Digitized by Google

Webster. — Une méthode proposée par le Professeur Trowbridge, du *Harvard College,* a été essayée par M. A.-G. Webster. Elle consiste à faire passer une quantité d'électricité connue dans un ruban d'acier et à en mesurer l'élévation de température en déterminant immédiatement sa variation de résistance. On mesurait, à chaque expérience, le potentiel de charge du condensateur employé et l'on avait déterminé préalablement le coefficient de température du ruban d'acier. Vingt expériences ont donné pour moyenne $4,14.10^7$ ergs. Il n'y a aucun détail sur la température ou l'unité thermique; les résultats sont du reste donnés seulement comme provisoires.

Cantoni et Gerosa. — En mesurant l'élévation de température produite par la chute d'une quantité connue de mercure dans un tube vertical, Cantoni et Gerosa ont trouvé pour l'équivalent mécanique $423^{kgm},82$, ce qui fait environ $4,16.10^7$ ergs.

Sahulka. — Sahulka a fait quelques mesures d'équivalent mécanique en utilisant un appareil analogue à celui combiné par Puluj [1], dans lequel de la chaleur créée par frottement est dissipée par rayonnement, de manière que l'on ait une température stationnaire. La moyenne des résultats est 426 ± 2^{kgm}, soit environ $4,19.10^7$ ergs.

Fletcher. — Une méthode analogue à celle employée plus tard par Griffiths avait été combinée autrefois par le Professeur Rowland et employée en 1881 par M. Lawrence B. Fletcher. Elle consiste à produire l'élévation de température de l'eau par un courant électrique passant dans une bobine de fil. Le courant était mesuré au moyen d'un galvanomètre étalonné, et la résistance était déterminée pendant l'échauffement même de l'eau, en fonction de l'unité B. A. Le résultat fut $4,207.10^7$ ergs à la température moyenne de 26° C. Mais une unité B. A. vaut 0,9863 ohm international; la valeur corrigée serait donc $4,149.10^7$ ergs. Les thermomètres employés sont ceux mêmes qui ont servi aux expériences de Rowland. Si l'on ramène leur échelle à celle du

---

[1] Puluj, *Pogg. Ann.*, t. CLVII, p. 437; 1876.

Digitized by Google

thermomètre à azote de Sèvres au moyen des Tables données par Waidner et Mallory, le résultat final devient $4,153.10^7$ ergs à 26° C. Mais ces expériences ne sont pas présentées comme comportant une grande exactitude.

DISCUSSION.

Il ressort de toute cette discussion que les seules expériences où nous ne voyons pas *a priori* de cause d'erreurs, les seules par conséquent que nous ayons à comparer, sont celles de Joule, Rowland, Reynolds et Moorby, Griffiths, Schuster et Gannon, et Callendar et Barnes. Leurs résultats sont résumés dans le Tableau suivant (¹) :

TABLEAU I. — *Chaleur spécifique de l'eau, par degré centigrade du thermomètre à azote.*

Noms.	Méthode.	Étalons.	Résultats.	Températures.
Joule	Mécanique		4,173	16°,5
Rowland	»		4,195 4,187 4,181 4,176	10 15 20 25
Reynolds et Moorby	»		4,1832	calorie moyenne
Griffiths	Électrique $\frac{E^2 t}{R}$	Latimer Clark = 1v,4342 à 15° Ohm international	4,198 4,192 4,187	15 20 25
Schuster et Gannon	Électrique Eit	Latimer Clark = 1v,4340 à 15° Éq. électr. chim. de l'argent = 0g,001118	4,1905	19,1
Callendar et Barnes	Électrique Eit	Latimer Clark = 1v,4342 à 15°	4,179	40

(¹) *Voir* aussi l'*Appendice sur l'unité de chaleur*, par M. Griffiths.

Digitized by Google

Variation de la chaleur spécifique.

Rowland..... $C_\theta = C_{15}[1 - 0,00026(\theta - 15)]$

Griffiths..... $C_\theta = C_{15}[1 - 0,000266(\theta - 15)]$

Callendar et Barnes. $\begin{cases} C_\theta = C_{40}[1 + 0,0000045(\theta - 40)^2] \\ \quad = C_{15}[1 - 0,000224(\theta - 15) + 0,0000045(\theta - 15)^2] \end{cases}$

Le Tableau suivant, déduit des nombres de Chappuis donnés par Guillaume dans sa *Thermométrie de précision* (p. 258), fait connaître le facteur par lequel la chaleur spécifique, exprimée en fonction du thermomètre à azote, doit être multipliée pour être exprimée dans l'échelle de l'hydrogène.

TABLEAU II.

10°	1,0005
15	1,0004
20	1,0003
25	1,0001
30	1,0000

Pour rendre les différents résultats du Tableau I plus facilement comparables, réduisons-les à la température uniforme de 20°. Nous aurons alors, dans l'échelle du thermomètre à azote :

Joule (1)	$4,169.10^7$ ergs
Rowland	4,181
Griffiths	4,192
Schuster et Gannon (1)	4,189
Callendar et Barnes	4,186

Si l'on admet, maintenant, une erreur de 1 pour 1000 sur les étalons électriques ces valeurs deviennent :

Joule	$4,169.10^7$ ergs
Rowland	4,181
Griffiths	4,184
Schuster et Gannon	4,181
Callendar et Barnes	4,178

La moyenne des quatre dernières est

$$C_{20} = 4,181.10^7 \text{ ergs } (2).$$

(1) La réduction à 20° a été faite par la formule de Rowland.

(2) On aurait à 15° : $4,187.10^7$ ergs.

Digitized by Google

La concordance est certainement aussi parfaite qu'on pouvait l'espérer.

S'il y a eu réellement une erreur sur les étalons électriques, comme cela paraît probable, il n'y aurait plus besoin de reprendre la détermination de la chaleur spécifique de l'eau. Mais si, pour une cause quelconque, une nouvelle détermination était nécessaire, les méthodes de Rowland et de Schuster paraissent devoir offrir les plus grands avantages. Les expériences de Callendar et Barnes, si on les poussait plus loin, nous donneraient une connaissance très exacte des *variations* de la chaleur spécifique.

CHALEUR DE FUSION DE LA GLACE.

Trois méthodes ont été essayées pour déterminer la chaleur de fusion de la glace; mais dans aucune d'elles on n'a fait de comparaison directe entre la chaleur de fusion et le travail mécanique. Toutes ces méthodes impliquent la connaissance de la chaleur spécifique de l'eau dans un certain intervalle.

Méthode des mélanges. — Dans cette méthode, on mesure le changement de température qui se produit dans une certaine masse d'eau quand on y introduit une quantité de glace connue. Elle a été employée par Regnault (1), par Person (2), par Hess (3) et par quelques autres physiciens.

Regnault a fait deux séries d'expériences; dans l'une il a employé de la neige à une température d'une fraction de degré en dessous de 0°; dans l'autre, il s'est servi de morceaux de glace aussi secs que possible. La première série lui a donné $79^{Cal},24$, nombre corrigé plus tard par Person et porté à $79^{Cal},43$. La seconde série a donné $79^{Cal},06$, c'est-à-dire presque exactement la même valeur que pour les expériences faites de la même

---

(1) Regnault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VIII, p. 19-27; 1843.
(2) Person, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXX, p. 73-81; 1850.
(3) Hess, *Bull. Sci. de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, t. IX, n° 6, p. 81; 1851.

Digitized by Google

manière par de la Provostaye et Desains (1). Person a montré que ces valeurs sont trop basses, parce que, quand la glace est à une température différant peu de 0° C., elle est un peu ramollie et partiellement fondue. Il a, par conséquent, mesuré la variation de chaleur spécifique de la glace entre —9° C. et 0°; et il a ensuite déterminé la chaleur de fusion en mettant dans son calorimètre des morceaux de glace pris à une température plus basse que zéro. Dans les expériences de fusion, la température initiale de la glace a varié de —9° jusqu'à —2°,6. La valeur moyenne de ses résultats est de 79,99, l'unité de chaleur étant la calorie moyenne dans un intervalle d'environ 16°. Si la chaleur spécifique de l'eau était connue pour les basses températures, ces résultats pourraient être ramenés à des valeurs absolues.

Hess s'est servi d'une méthode analogue à celle de Person, et a obtenu comme moyenne de quarante expériences la valeur 80,34. La glace était prise à des températures variant de — 13° à — 3°; il introduisait dans ses équations la chaleur spécifique de la glace et la chaleur de fusion, considérées comme des *constantes* inconnues, et pouvait alors déterminer ces deux quantités.

Méthode du calorimètre à glace. — En se servant du calorimètre à glace, Bunsen a fait deux déterminations du nombre de calories moyennes (entre 0° et 100°) nécessaires pour fondre 1g de la glace formée autour du tube intérieur. Pour y arriver, il lui fallait savoir quelle quantité de mercure rentrait dans l'appareil pour chaque calorie moyenne, et aussi la densité de la glace, du mercure et de l'eau à 0°. Ces quantités sont toutes difficiles à mesurer [*voir* Nichols (2)]; de plus, le calorimètre à glace est d'un emploi extrêmement délicat. Toutefois, Bunsen obtient la valeur 80,025 calories moyennes pour la chaleur de fusion de la glace à 0° C., comme moyenne de deux déterminations bien concordantes.

En admettant la valeur de Reynolds et Moorby pour la caloric

(1) De la Provostaye et Desains, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VIII, p. 5-19: 1843.

(2) Nichols, *Physical Rev.*, t. VIII, p. 21-38; 1899.

Digitized by Google

moyenne, c'est-à-dire $4,1832.10^7$ ergs, la chaleur de fusion de la glace serait de $334,76.10^7$ ergs.

En raison de la grande incertitude sur la quantité de mercure qui correspond réellement à une calorie moyenne, il est tout à fait impossible de fixer le degré d'exactitude de cette détermination.

Abaissement du point de congélation des dissolutions. — Raoult et d'autres physiciens ont montré que, si l'on dissout dans un liquide de petites quantités d'un autre corps, le point de congélation du dissolvant est abaissé. La loi du phénomène est donnée par la formule

$$\Delta = \frac{R_0 \theta^2}{100 L},$$

où θ est le point de fusion du dissolvant pur dans l'*échelle absolue;* L la chaleur de fusion à cette température; Δ l'abaissement du point de fusion produit par la dissolution de *une molécule-gramme* du corps étudié dans 100^g du dissolvant, tandis que R_0 est la constante des gaz parfaits, dont la valeur est égale à $2 \times 4,2 \times 10^7$, c'est-à-dire à deux calories.

L'équation est souvent écrite sous la forme

$$\Delta = \frac{0,02\,\theta^2}{L},$$

L étant exprimée en calories. On l'appelle parfois *équation de Van't Hoff* parce que celui-ci l'a établie théoriquement.

Malheureusement, on ne peut pas admettre l'exactitude absolue de l'équation de Van't Hoff; aussi les valeurs de L qu'on en peut déduire ne sont-elles exactes qu'à quelques centièmes près (*voir* Winkelmann, *Handbuch der Physik*, Vol. II, 2, p. 623).

Discussion. — Le travail le plus exact et le plus soigné paraît être celui de Hess; mais son résultat ne peut être donné en ergs; et l'on ne peut pas se faire la moindre idée de l'erreur possible.

Il serait tout à fait désirable que de nouveaux efforts fussent tentés pour apporter toute la précision des méthodes scientifiques actuelles dans la mesure d'une constante naturelle aussi importante que la chaleur de fusion de la glace. La méthode des mé-

Digitized by Google

langes donnera sans doute les meilleurs résultats, — pourvu que l'on connaisse exactement la chaleur spécifique de la glace.

CHALEUR DE VAPORISATION DE L'EAU.

Une discussion complète des travaux antérieurs sur la chaleur de vaporisation de l'eau a été donnée par M. E.-H. Griffiths dans son Mémoire de 1895 (1). Il y rappelle que, jusqu'à cette époque, deux procédés avaient été employés pour fournir la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau, ou pour absorber la chaleur dégagée par la condensation de la vapeur :

1° Prendre ou céder de la chaleur à l'eau d'un calorimètre ordinaire.

2° Emprunter de la chaleur à l'eau d'un calorimètre Bunsen de manière à obtenir une certaine congélation.

Griffiths emploie une troisième méthode; il fournit la chaleur par un courant électrique.

On pourrait employer encore une autre méthode qui consisterait à déterminer le changement du point d'ébullition de l'eau quand on y dissout de petites quantités d'un corps étranger, et à admettre l'exactitude de la formule de Van't Hoff.

Méthode des mélanges. — La méthode des mélanges a été employée par Regnault (2), par Favre et Silbermann (3), par Andrews (4), par Berthelot (5), par Hartog et Harker (6), par

---

(1) Griffiths, *Phil. Trans.*, t. CLXXXVI, A, p. 261-341; 1895. — *Proc. Roy. Soc.*, t. LXI, p. 479-481; 1897.

(2) Regnault, *Mémoires de l'Académie*, t. XXI, 1847. — *Relation des Expériences*, t. I, p. 635-728.

(3) Favre et Silbermann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXVII, p. 406-509; 1853.

(4) Andrews, *Chem. Soc. J.*, 1849.

(5) Berthelot, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 646-648; 1877.

(6) Hartog and Harker, *Mem. and Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc.*, t. IV, p. 37-53; 1893,

Digitized by Google

Harker (1) et par Louguinine (2). Mais, de toutes ces mesures, la première et la dernière seules méritent un examen sérieux.

Les expériences de Regnault ont été soumises à une critique serrée par Winkelmann (3), par Griffiths, par Ekholm (4) et par Starkweather (5). Il semble bien que les mesures faites aux basses températures (de — 2° à + 16°C.) ne seraient pas absolument exactes, tandis que celles faites au voisinage de 100° seraient correctes. Dans les premières, Regnault déterminait la température de l'eau vaporisée en mesurant la pression de la vapeur dans le condenseur, et ce n'est pas la seule objection à faire à sa méthode. Dans les expériences faites au voisinage de 100°, la méthode consiste à condenser la vapeur d'eau dans un serpentin placé dans l'eau d'un calorimètre. Les erreurs ont été soigneusement étudiées, mais la méthode, dans les meilleures conditions, n'est encore pas très précise. Son résultat final, moyenne de trente-huit déterminations, peut être exprimé en disant que la *chaleur totale* à 99°,88C. est de 636,67; c'est-à-dire que tel est le nombre d'unités de quantité de chaleur nécessaires pour élever la température de 1^g d'eau de 0° à 99°,88C. et pour la vaporiser à cette température. Regnault n'a pas formellement défini l'unité de quantité de chaleur qu'il adoptait dans ces expériences; mais c'est, en réalité, la calorie moyenne pour l'intervalle de 4° à 25°C. La chaleur de vaporisation à 100° est, par conséquent, voisine de 536,67 exprimée en calories moyennes pour l'intervalle 0°-100°. Si la valeur de la calorie moyenne obtenue par Reynolds et Moorby est exacte, cette valeur devient $536,67 \cdot 4,183 \cdot 10^7$ ergs.

Louguinine a employé, au fond, la même méthode; et la valeur obtenue pour la *chaleur totale* de l'eau, comme moyenne de trois expériences, est de 636,19 à la pression de $76^{cm},067$, c'est-à-dire à la température de 100°,02; mais il ne précise pas l'unité de quantité de chaleur employée.

---

(1) Harker, *Mem. and Proc. Manchester Lit. and Ph. Soc.*, t. X, p. 38-60; 1896.

(2) Louguinine, *Ann. de Chim et de Phys.*, t. VII, p. 251-282; 1896.

(3) Winkelmann, *Wied. Ann.*, t. IX, p. 208, 358; 1880.

(4) Ekholm, *Bihang. Handl. Svenska Vet. Akad.*, t. XV, p. 27; 1889. — *Beibl.*, t. XIV, p. 1082; 1890.

(5) Starkweather, *Amer. J. Sc.*, t. VII, p. 13-34; 1899.

Digitized by Google

Berthelot a mesuré la chaleur totale à 100° par la même méthode et a obtenu, dans trois expériences, des résultats variant de 635,2 à 637,2; moyenne 636,2. L'unité de quantité de chaleur n'est pas, non plus, indiquée.

Calorimètre à glace. — Le calorimètre à glace a été employé par Dieterici [1] et par Svensson [2] pour déterminer la chaleur de vaporisation à 0°, et ces deux expériences paraissent avoir été conduites avec grand soin. Une ampoule contenant de l'eau est plongée dans le liquide dont on a rempli le tube intérieur du calorimètre. On fait le vide dans cette ampoule de manière à produire l'évaporation de l'eau. Dieterici s'est servi d'une ampoule de verre et d'une ampoule de platine. Il attribue le poids le plus grand aux résultats obtenus avec ce dernier appareil. Les deux expérimentateurs ont admis que la soustraction de *une calorie moyenne* expulsait $0^{g},01544$ de mercure, et leurs résultats sont bien d'accord. Dieterici donne comme moyenne de dix expériences la valeur probable 596,73; tandis que Svensson, comme moyenne de trois mesures, donne 599.92 calories moyennes.

En admettant l'exactitude des mesures électriques dans les expériences d'équivalent mécanique faites par Dieterici avec le calorimètre à glace ces résultats deviennent indépendants de la relation admise entre la calorie moyenne et la quantité de mercure expulsé. En prenant la valeur *corrigée* de Dieterici pour l'équivalent mécanique de la calorie moyenne, c'est-à-dire $4,225.10^{7}$, ses expériences de vaporisation montrent que à 0°, la chaleur de vaporisation de l'eau serait de $596,73 . 4,225 . 10^{7}$ ergs. Si l'on considère enfin comme exacte la valeur de la calorie moyenne donnée par Reynolds et Moorby, soit $4,1832.10^{7}$, le résultat des expériences de Dieterici est 602,7 calories moyennes. De même, le résultat de Svensson devient d'abord $599,92 . 4,225 . 10^{7}$ ergs, puis 606,0 calories moyennes.

Méthodes électriques. — La vaporisation de l'eau au moyen de

---

(1) Dieterici, *Wied. Ann.*, t. XXXVII, p. 494-508; 1889.

(2) Svensson, *Öfversigt. a. Kgl. Vet. Akad. Förhdl.* Stockholm, t. LII, p. 535-559; 1895. — *Beibl.*, t. XX, p. 356; 1896.

Digitized by Google

la chaleur fournie par un courant électrique a été étudiée par E.-H. Griffiths et aussi par Ramsay et Marshall [1]. Le travail de ces deux derniers expérimentateurs ne prétend pas à une grande exactitude; ils ont trouvé 537,0 pour chaleur de vaporisation à 100°; mais l'unité thermique n'est pas définie.

Dans le travail très soigné de Griffiths, différentes quantités d'eau ont été évaporées, et un grand poids doit être attribué à ses résultats. Il compense la perte de chaleur due à la vaporisation par l'échauffement dû à un courant électrique, en se servant, pour la mesure de l'énergie électrique, de la même méthode que dans son Travail sur l'*équivalent mécanique*. Dans ces dernières recherches, il avait trouvé pour l'équivalent mécanique de la calorie à 15°C. la valeur $4,199.10^7$ (*voir* p. 314 de son Mémoire); il était donc en mesure d'exprimer directement ses résultats en fonction de la calorie à 15° C., la valeur finale se trouvant alors indépendante de l'exactitude de ses étalons électriques, mais non de l'exactitude des mesures. Les valeurs trouvées pour la chaleur de vaporisation sont

572,60 calories à 15°C. pour la température de 40°,15 C.,
578,70 » » 30°,00 C.,

les températures étant mesurées avec le thermomètre à azote. Ce sont les moyennes de six expériences pour 40° et de cinq pour 30°. Si la valeur donnée par Rowland pour la chaleur spécifique à 15° est considérée comme correcte, ces quantités deviennent

$572,60.4,187.10^7$ ergs à 40°,15 C.
$578,70.4,187.10^7$ ergs à 30°,00 C.

Si, enfin, la valeur de Reynolds pour la calorie moyenne, c'est-à-dire $4,183.10^7$ ergs, était supposée exacte, les chaleurs de vaporisation vaudraient

à 40°,15 C..... 573,15 calories moyennes
à 30°,00 C..... 579,25 »

---

[1] Ramsay and Marshall, *B. A. Report*, p. 628; 1895.

Digitized by Google

Méthode de l'élévation du point d'ébullition. — Les meilleurs des résultats fournis par l'emploi de l'équation de Van't Hoff :

$$\Delta = \frac{R_0 \theta^2}{100 L}$$

ont été obtenus par Fuchs [1], qui a trouvé 536,8 pour chaleur de vaporisation à 100°.

Discussion. — Les résultats les plus dignes de confiance sont ceux de Griffiths, de Regnault et de Dieterici, mais nous n'avons pas les éléments nécessaires pour établir entre eux une comparaison complète. En acceptant les hypothèses faites tout à l'heure, ces résultats peuvent être résumés dans le Tableau suivant :

Température.	Observateurs.	Chaleur de vaporisation.		
0°	Dieterici	602,7	calories moyennes	= 596,73.4,225.10⁷ ergs
30,00	Griffiths	579,25	»	= 578,70.4,187.10⁷ »
40,15	»	573,15	»	= 572,60.4,187.10⁷ »
99,88	Regnault	536,67	»	= 536,67.4,183.10⁷ »

Ces nombres ne peuvent manifestement pas être rassemblés dans une formule linéaire donnant la chaleur de vaporisation en fonction de la température.

Si l'on voulait arriver à se faire une idée de l'exactitude de ces déterminations, il serait nécessaire de faire encore beaucoup de recherches expérimentales. Il faudrait mesurer avec précision les chaleurs spécifiques de l'eau et de la vapeur, et l'on serait conduit à reprendre les expériences de chaleur de vaporisation. La méthode qu'a employée Griffiths semble plus digne de confiance que la méthode des mélanges.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

Nous avons montré que la chaleur spécifique de l'eau à 20°C. est définitivement connue, s'il est vrai, comme nous l'avons dit, qu'il y ait eu une erreur sur la valeur des étalons électriques qui

---

[1] Fuchs, *Inaug. Diss.*, Erlangen, 1894. — *Beibl.*, t. XIX, p. 559; 1895.

Digitized by Google

ont été employés en Angleterre. Mais il y a une très grande incertitude sur les chaleurs de vaporisation et de fusion de l'eau. Chacune de ces trois quantités pourrait être choisie comme unité de quantité de chaleur; mais en dehors même de cette question d'unité, il serait encore d'une grande importance de les connaître toutes trois aussi exactement que possible. C'est le but auquel tendent les observations critiques et les quelques idées nouvelles que nous avons présentées dans les pages qui précèdent.

Il est assurément très important de mesurer l'équivalent mécanique *absolu* d'un phénomène thermique bien défini; mais il est encore intéressant d'en déterminer les variations *relatives;* de déterminer, par exemple, les variations de chaleur spécifique de l'eau avec la température. Deux remarquables travaux ont été entrepris dans ces dernières années, sur ce problème difficile, par Lüdin (1) [*voir* aussi Warburg (2) pour des corrections] et par Callendar et Barnes. Un exposé complet des résultats de ces recherches se trouve dans le Rapport présenté au Congrès par M. Griffiths. Aussitôt que les chaleurs spécifiques relatives seront connues, il sera possible de calculer avec plus de certitude les résultats obtenus par beaucoup d'observateurs et, par conséquent, de les comparer entre eux avec profit.

---

(1) Lüdin, *Beibl.*, t. XX, p. 764; 1896. — *Diss.*, Zurich, 1895.
(2) Warburg, *Referat über die Wärmeeinheit*, Berlin, 1900.

Digitized by Google

LA

CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'EAU;

APPENDICE,

PAR E.-H. GRIFFITHS,

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES,
PROFESSEUR AU COLLÈGE SYDNEY SUSSEX, A CAMBRIDGE.

On a coutume d'exprimer les résultats de toutes les déterminations de l'équivalent mécanique de la chaleur en indiquant la valeur numérique de l'énergie nécessaire pour élever de 1 degré, à une température connue, la température d'une masse donnée d'eau; de sorte que les idées contenues dans ces phrases *équivalent mécanique de la chaleur* et *chaleur spécifique de l'eau* sont telles qu'il est difficile de les séparer.

Quand le Comité du Congrès international de Physique me fit l'honneur de me demander de faire un résumé de l'état actuel de nos connaissances concernant l'importante question indiquée par l'une ou l'autre des phrases ci-dessus, je portai naturellement mon attention sur les diverses déterminations de l'équivalent mécanique. Mais ce travail ayant été admirablement exécuté par M. le professeur Ames, de Baltimore, je me propose d'ajouter simplement à son Rapport un court Appendice concernant certaines parties du sujet.

Tout d'abord, je désire établir une différence entre deux expressions qui sont employées, par un grand nombre d'auteurs, comme si elles renfermaient la même idée : la *capacité calorifique de l'unité de masse d'eau* et la *chaleur spécifique de l'eau*.

Digitized by Google

Dans cet Appendice, je me propose de restreindre la signification de ces phrases de la manière suivante : par *capacité calorifique de l'unité de masse d'eau à la température de* θ°, ou plus simplement par *capacité calorifique de l'eau à la température de* θ°, j'exprime l'énergie nécessaire pour élever un gramme d'eau de 1 degré à la température de θ°.

Par l'expression *chaleur spécifique de l'eau,* je désigne le rapport $\frac{\text{capacité calorifique à } \theta_1}{\text{capacité calorifique à } \theta}$, θ étant une température de repère.

Ainsi, la première expression indique une quantité d'énergie équivalant à une quantité arbitraire de chaleur; la dernière un rapport, dépendant seulement des propriétés de l'eau et qui est indépendant théoriquement de toutes les déterminations de l'énergie. Cependant, les conditions expérimentales conduisent à cette conclusion que la méthode la plus précise pour obtenir la chaleur spécifique réside dans la détermination de la capacité aux différentes températures. Cela est dû cependant à ce que je pourrais appeler les *causes accidentelles* plutôt qu'aux causes naturelles, et il est bon de rappeler que les causes d'erreur qui sont susceptibles de changer sérieusement les valeurs numériques trouvées pour la capacité calorifique peuvent cependant être éliminées quand elles sont employées à la détermination de la chaleur spécifique.

En 1895, je présentai à l'Association Britannique pour l'avancement des Sciences [1] un résumé de l'état de nos connaissances touchant la capacité calorifique et la chaleur spécifique, et je ne me propose pas de reproduire ici les arguments auxquels je m'étais attaché dans ce travail.

Mes conclusions concernant la capacité calorifique étaient appuyées sur les travaux des physiciens suivants : Joule (dernières expériences), résultat modifié par la comparaison ultérieure de ses échelles thermométriques, avec celles de M. Rowland et de M. Schuster; Rowland, Schuster et Gannon, Miculescu, Griffiths.

Pour ce qui concerne les variations de la chaleur spécifique, je fus guidé par les travaux de Rowland, Bartoli et Stracciati, Grif-

---

[1] Réunion d'Ipswich, voir *Phil. Mag.*, t. LX, p. 431 (nov. 1895).

Digitized by Google

fiths, et j'indiquai en même temps les raisons pour lesquelles je rejetais les conclusions tirées d'autres expériences.

Cette revision du sujet conduisait à admettre comme valeur la plus probable de l'équivalent le nombre $4,189 \cdot 10^7$ en fonction de l'unité thermique à 15° (1); tandis que le tracé le plus probable de la courbe de la chaleur spécifique donnait les résultats suivants pour les réductions à une température de 15° :

Intervalle 10° à 15°.... $Q_{15} = Q_\theta[1 + 0,000414(15 - \theta)]$,
Intervalle 15° à 20°.... $Q_{15} = Q_\theta[1 - 0,000284(\theta - 15)]$;

J'ai mentionné ces faits afin d'éviter d'inutiles répétitions et aussi pour être à même d'indiquer plus clairement dans quelle mesure les conclusions auxquelles j'étais arrivé ont été modifiées par des recherches ultérieures.

Depuis la date du Rapport mentionné ci-dessus, nos connaissances sur ce sujet ont été enrichies par d'importantes contributions de MM. Lüdin (2), Pernet (3), Reynolds et Moorby (4), Day (5), Waidner et Mallory (6), Callendar et Barnes (7), auxquelles j'ajouterai un travail encore inédit qu'a bien voulu me communiquer M. Barnes (8).

Il est nécessaire de rappeler que, pour un grand nombre de raisons, ces recherches sont d'une importance exceptionnelle.

Comme je l'ai déjà fait remarquer, si admirables que soient les

---

(1) Je vois que M. Ames donne dans son Rapport $4,181 \cdot 10^7$ comme la valeur la plus probable en fonction de l'unité thermique à 20° dans l'échelle de l'azote. En ramenant à l'échelle de l'hydrogène nous obtenons $4,182 \cdot 10^7$ à 20°, et en réduisant par la courbe que je donnai alors nous aurons $4,188 \cdot 10^7$ à 15°. Nous voyons donc que la différence entre les résultats trouvés à cinq ans d'intervalle est réduite à moins de $\frac{1}{1000}$.

(2) *Die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur* (*Inaugural-Dissertation*. Zurich, 1895).

(3) *Ueber die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur und die Bestimmung des absoluten Wertes des mechanischen Æquivalentes des Wärmeeinheit* (*Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges.* Zurich, 1896).

(4) *On the mechanical equivalent of heat* (*Trans. Roy. Soc.*, A. 1897).

(5) *Phil. Mag.*, 1898.

(6) *Phys. Review*, 1899.

(7) *Preliminary Note on the variation of the specific heat of water* (*B. A. Report*. Dover, 1899).

(8) *A repetition of the experiments described in the above paper by Callendar and Barnes, together with additional experiments over the whole range from* 0° *to* 100°.

Digitized by Google

méthodes d'expérience et si profondes les théories sur lesquelles elles sont basées, les résultats numériques sont sans valeur si l'observateur n'a pas consacré une attention suffisante à la mesure de la température.

Dans ces dernières années la science de la Thermométrie de précision a fait de grands progrès grâce aux travaux de Rowland, Guillaume, Chappuis et d'autres physiciens ; et grâce aussi à l'introduction du thermomètre de platine ; de sorte que les grandes difficultés expérimentales de cette partie du sujet ont été amoindries.

Depuis quelque temps les savants ont indiqué plus complètement qu'on n'en avait l'habitude dans les temps passés les méthodes et les données de leurs comparaisons thermométriques et nous pouvons entreprendre avec plus de certitude la critique et la comparaison de leurs conclusions.

Un résultat remarquable est qu'il a été possible de reviser les travaux thermométriques anciens. Cependant, il me semble, lorsque cette revision est seulement théorique, qu'elle peut être poussée trop loin, parce que, bien souvent, on ne possède pas des données suffisantes concernant l'histoire des méthodes et des thermomètres employés.

Par exemple, M. Pernet, dans son admirable comparaison des travaux de Rowland, Bartoli et Stracciati et Lüdin, essaya d'appliquer aux travaux de ces savants les corrections qui semblaient nécessaires suivant les récentes recherches thermométriques (1).

Il fit remarquer que le résultat de ces corrections était de faire concorder les conclusions des divers expérimentateurs beaucoup mieux qu'on ne l'aurait cru possible. Il est bon de dire que les arguments de M. Pernet paraissent convaincants et qu'il est difficile de ne pas être d'accord avec ses conclusions.

Deux ans plus tard, nous trouvons des résultats d'une comparaison nouvelle des thermomètres de Rowland effectuée par Day en 1897-1898 et confirmée par les travaux de Waidner et Mallory en 1898-1899. L'effet de cette nouvelle comparaison a été d'abaisser la température à laquelle la capacité calorifique était 4,2 joules, de diminuer le coefficient de température, en le faisant

(1) *Die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur* (*Mittheilungen der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft.* Winterthur. Heft 1900).

Digitized by Google

concorder avec celui trouvé par Griffiths, et de ramener la température du minimum de la chaleur spécifique dans les environs de 30°. Quoique quelques-uns de ces changements, ainsi introduits concordent avec les résultats trouvés précédemment par Pernet, ils en diffèrent (*voir* Tableau I) d'une façon appréciable aux extrémités de l'intervalle de température.

TABLEAU I. — *Comparaison des réductions théoriques des résultats de Rowland par Pernet avec la réduction expérimentale par Day.*

		Réduction.	
	Rowland.	Pernet.	Day.
5°	1,0056	1,0054	1,0042
10	1,0026	1,0019	1,0019
15	1,0000	1,0000	1,0000
20	0,9977	0,9979	0,9983
25	0,9963	0,9972	0,9972
30	0,9958	0,9969	0,9967
35	0,9963	0,9981	0,9969
	Température minima de la chaleur spécifique.		
	29°	28°	32°

Il est certain que nous devons ici nous laisser guider par les résultats directs des expériences, plutôt que par les corrections théoriques, si précises et ingénieuses qu'elles puissent être.

Lüdin, dans une Note parue après la critique de Pernet, et comprenant toutes les corrections, donne une Table des résultats définitifs de ses travaux (*voir* Tableau II).

Il est douteux que l'on puisse obtenir par des méthodes reposant sur l'usage des thermomètres à mercure, des résultats de plus grande précision que ceux basés sur le travail de Lüdin.

J'apprécie hautement l'habileté avec laquelle il a dirigé ses expériences; mais, quand je pense au grand nombre de corrections qui doivent être appliquées avant d'obtenir les lectures de la température vraie, je dois avouer qu'ici, aussi bien que dans le cas de Bartoli et Stracciati, il semble que la méthode a été appliquée jusqu'aux limites de sa précision, si ce n'est au delà.

Je connais l'immense progrès réalisé dans l'usage pratique des thermomètres à mercure grâce aux travaux de MM. Chappuis et Guillaume, mais je ne suis pas convaincu qu'il soit possible d'appli-

Digitized by Google

quer tous les perfectionnements ainsi réalisés dans le travail expérimental qui nous occupe maintenant.

C'est pour cette raison que, dans mes propres travaux, j'ai jugé nécessaire de recourir à la méthode du thermomètre de platine. Elle comprend des réductions qui peuvent sembler d'une validité douteuse; mais elle possède cet avantage certain qu'aux températures ordinaires, les corrections ne varient pas avec l'histoire du thermomètre pendant les intervalles de temps précédant les expériences. Si la formule de réduction est modifiée, il sera toujours possible de calculer la température vraie si les résultats immédiats des expériences ont été donnés.

D'un autre côté, je ne pense pas que cela puisse être obtenu d'une façon satisfaisante dans le cas des thermomètres à mercure; car, si l'on omet de noter un fait quelconque touchant le traitement de l'instrument peu avant une observation, les corrections deviennent simplement probables et non certaines.

Les récents travaux de MM. Chappuis et Harker ont prouvé que les méthodes de réduction employées pour le thermomètre de platine sont suffisamment précises aux températures ordinaires. Et même, si l'on pense que cette conclusion est trop hardie, il est cependant certain que les causes d'erreur si fréquentes dans les thermomètres à mercure n'influencent en aucune façon les résultats obtenus par cette méthode.

Il m'a semblé nécessaire de faire ces remarques pour faire comprendre la grande importance que j'attache au récent travail de MM. Callendar et Barnes et à la revision ainsi qu'à l'extension encore inédite de ce travail effectuée par M. Barnes.

Ce dernier présentera prochainement ses travaux à la Société Royale; en attendant, il a bien voulu me faire connaître ses conclusions et m'autoriser à les publier dans ce Rapport.

Les méthodes d'expérience sont entièrement décrites dans le Rapport de l'Association Britannique, 1899, par MM. Callendar et Barnes; les résultats pour l'intervalle de 0° à 60° C. y sont publiés. La revision de ce travail par M. Barnes a donné lieu à de petites corrections qui dans aucun cas ne dépassent $\frac{1}{2000}$. M. Barnes a, en plus, porté les observations jusqu'à 92° C.

Voici les conclusions de M. Barnes (1) :

(1) Lettre adressée de Montréal à l'auteur, le 24 avril 1900.

Digitized by Google

J'ai le plaisir de vous envoyer un court résumé des conclusions de mon travail sur la chaleur spécifique de l'eau, travail qui sera prêt dans quelques semaines pour la publication.

Les valeurs ci-dessous du nombre de joules exigés pour chaque calorie ont été prises sur la courbe de variation entre 0° et 100° : courbe que j'ai déduite de mes expériences sans avoir recours au travail de Regnault ou d'autres physiciens pour aucun point de l'échelle. Les observations elles-mêmes vont jusqu'à 92° C.

La concordance des observations individuelles sur toute l'étendue de l'échelle est de $\frac{1}{10000}$ par rapport à la courbe de variation.

Les valeurs absolues ont été obtenues en adoptant pour mon élément de Clark la valeur de 1,4342 volts à 15°, et la formule de variation

$$E_\theta = E_{15} - 0{,}001200(\theta - 15) - 0{,}0000062(\theta - 15)^2.$$

La valeur de mon étalon de 1 ohm a été déterminée par comparaison directe avec 10 ohms-étalons munis chacun d'un certificat de l'*Electrical Standards Committee* de l'*Association britannique,* signé par M. Glazebrook, ainsi qu'avec un ohm étalon de la *Reichsanstalt,* qui concorde avec les étalons anglais au dix-millième. Comme il est dit dans chaque certificat, l'ohm vrai est égal à 1,01358 unité B.A.

Résultats déduits de la courbe de variation.

Température.	Joules par calorie.
0 C.	
5	4,2101
10	4,1979
15	4,1895
20	4,1840
25	4,1807
30	4,1782
35	4,1773
40	4,1769
45	4,1773
50	4,1790
55	4,1815
60	4,1849
65	4,1874
70	4,1899
75	4,1929
80	4,1954
85	4,1983
90	4,2013
95	4,2038
Moyenne	4,1887

Digitized by Google

La valeur absolue à 16°C., déduite de mes mesures, est 4,1883 joules, qui concorde presque exactement avec la moyenne entre 5° et 35°.

Il est intéressant de comparer ma moyenne de l'équivalent mécanique avec celle mesurée directement en fonction des unités mécaniques par Reynolds et Moorby.

Leur valeur, égale à 4,1832, est inférieure de 0,132 pour 100 à ma valeur obtenue en fonction des unités électriques. Si nous attribuons la totalité de l'erreur à l'élément Clark et considérons l'ohm comme exact, nous voyons alors que la valeur 1,4342 est trop forte. Mon équation pour la détermination de l'énergie électrique fait entrer la valeur de l'élément par son carré, de sorte que l'erreur sur 1,4342 est de 0,066 pour 100, ce qui abaisse la valeur absolue de l'élément Clark à

1,43325 volts internationaux

ou presque exactement un millivolt plus bas que l'ancienne valeur, mais à peu près la même que celle trouvée par Carhart et Guthe (1) d'après la méthode absolue du dynamomètre, valeur égale à

1,4333 volts internationaux,

et que celle trouvée par Kahle à la Reichsanstalt, c'est-à-dire 1,43285. En prenant ma valeur absolue de l'équivalent à 20°, et en recalculant avec la valeur absolue de l'élément Clark déduite des résultats de Reynolds et Moorby, la valeur à 20° devient 4,1785, en bonne concordance avec la valeur primitive (4,179) obtenue par Rowland à 20°, mais qui est inférieure à la valeur corrigée de Rowland (4,181). En raison de la légère différence entre les coefficients de température de la chaleur spécifique trouvés par Rowland et par moi, les écarts entre nos valeurs absolues doivent nécessairement différer dans les diverses parties de l'intervalle.

Je pense cependant que la concordance à 20° reste dans les limites des erreurs des déterminations individuelles de Rowland. Ma courbe de variation, dans l'intervalle occupé par les expériences de Rowland, donne une très bonne valeur moyenne de tous ses résultats corrigés.

La valeur moyenne déduite des mesures corrigées de Rowland entre 6° et 36° devient 4,1834 joules; en partant de ma courbe non corrigée pour la valeur de l'élément Clark, on trouve pour le même intervalle 4,1872; ou, corrigeant pour l'élément Clark comme on l'a fait précédemment, on trouve 4,1817 joules, ce qui concorde avec les résultats de Rowland à $\frac{4}{10000}$ près.

Il me semble que, pour choisir une unité convenable, la valeur à 16° C. serait la meilleure non seulement à cause de sa concordance parfaite avec la moyenne [0.100] mais aussi parce que cette température sert de repère

(1) *Physical Review*, t. IX, p. 288; 1899.

Digitized by Google

pour un grand nombre d'étalons (1). La question du choix de l'étalon à 15° C. comme vous l'avez proposé et celui proposé ici à 16° C. n'a, après tout, que peu d'importance.

Le point minimum de la courbe se trouve aux environs de 40° C., température plus élevée que celle trouvée par Rowland. Le célèbre physicien fait remarquer cependant que le point minimum peut se trouver à 40°, car les corrections de radiation dans ses expériences sont trop fortes au-dessus de 30° pour pouvoir être mesurées avec précision.

En fixant à 38° C. le point minimum sur la courbe de la chaleur spécifique, la variation entre 5° et 38° et entre 38° et 60° peut être représentée *assez exactement* en fonction de l'unité thermique à 16° C. par l'expression

$$S_\theta = 0,9973 + 0,000003\,\theta^2 + 0,0000001\,\theta^3.$$

Entre 60° et 100° C. la variation est linéaire et peut être exprimée en fonction de l'unité thermique à 16° C. par

$$S_\theta = 0,9992 + 0,00013\,0(\theta - 60).$$

L'inclinaison de la droite représentée par cette formule diffère si peu de la formule bien connue de Regnault obtenue pour des températures au-dessus de 100° C., que la présente formule peut servir jusqu'à 200° C. avec peut-être autant d'exactitude qu'en permettent les mesures de Regnault.

M. Barnes a modifié ultérieurement (2) l'opinion exprimée ici, ainsi qu'il ressort de la Note suivante :

J'ai trouvé que l'expression

$$S_\theta = 0,9985 + 0,000120(\theta - 55) + 0,00000025(\theta - 55)^2$$

---

(1) M. Barnes nous semble ici un peu trop affirmatif; les températures de définition des étalons diffèrent un peu suivant les pays, et, sans s'éloigner beaucoup de 16°, ne coïncident en aucun cas avec cette température. Ainsi les poids et mesures du système britannique (valeur du yard, température à l'air dans les pesées, du mercure dans l'indication des hauteurs barométriques, de l'eau pour l'unité de capacité) sont rapportés à 62° F., soit 16°⅔ C. Dans le système russe, la température normale est 13° R. ou 16°,25 C. Dans la plupart des nouvelles lois sur les unités électriques, l'ohm est défini à 0°, tandis que l'étalon de force électromotrice est rapporté à 15°. Si le minimum de la chaleur spécifique de l'eau était peu éloigné de 20°, comme il semblait résulter des expériences de MM. Bartoli et Stracciati, la température du minimum eût été très avantageuse; mais il paraît certain que ce minimum est situé à une température beaucoup plus élevée et probablement peu éloignée de 40°. C.-É. G.

(2) Lettre du 7 juillet 1900.

Digitized by Google

(l'unité calorifique à 16° étant prise pour unité) représente les observations entre 55° et 100° mieux que l'expression linéaire donnée ci-dessus. Les deux formules sont presque identiques, mais la fonction, au-dessus de 55°, n'est pas parfaitement linéaire, comme de nouvelles réductions l'ont montré.

Les valeurs absolues que j'ai données sont exprimées en fonction de l'échelle du platine, réduite au thermomètre à azote par la formule usuelle de Callendar-Griffiths. Il peut être important de remarquer que le fil employé pour les thermomètres était pris sur la bobine originale étudiée par Callendar et Griffiths. C. B.

L'étude de ces résultats montrera que la valeur de Barnes, 4,184, concernant la capacité calorifique de l'eau en fonction de l'unité thermique à 20° concorde presque parfaitement avec la valeur la plus probable donnée par Ames dans son travail, c'est-à-dire 4,181 joules.

Je ne pense pas, comme je l'ai dit (¹), que la valeur absolue de J puisse jamais être obtenue par les méthodes électriques d'une façon aussi satisfaisante que par les méthodes mécaniques; et par conséquent, je ne voudrais pas attacher trop d'importance à la valeur numérique obtenue par M. Barnes. D'un autre côté, toutes les objections touchant les méthodes électriques ne s'appliquent pas à la détermination des variations de la chaleur spécifique de l'eau. En somme, c'est la meilleure méthode à employer pour cette détermination, et je pense que le plus sage pour nous serait d'accepter provisoirement les conclusions de M. Barnes, quitte à leur faire subir, si cela semblait nécessaire, des modifications dans la réduction de l'échelle du platine à l'échelle de l'hydrogène du Bureau International.

Une étude du Tableau de comparaison des résultats, donné ci-après, montrera que, dans l'intervalle occupé par les expériences de Rowland (après les corrections faites par MM. Day, Waidner et Mallory), les résultats trouvés par Barnes, Rowland et Griffiths sont très concordants.

(¹) *Phil. Mag.*, t. XL, p. 449; 1895.

Digitized by Google

TABLEAU II. — *Valeurs de la chaleur spécifique de l'eau rapportées à 15°.*

Température dans l'échelle de l'hydrogène.	Rowland (Day).	Bartoli et Stracciati (Pernet).	Griffiths.	Lüdin 1900.	Barnes.
0.....	"	1,0080	"	1,0051	"
1.....	"	72	"	45	"
2.....	"	65	"	40	"
3.....	"	59	"	35	"
4.....	"	52	"	31	"
5.....	(1,0042)	46	"	27	1,0049
6.....	1,0036	40	"	23	42
7.....	31	34	"	19	36
8.....	26	28	"	16	30
9.....	23	23	"	13	25
10.....	19	18	"	10	30
11.....	14	13	"	8	15
12.....	10	09	"	6	11
13.....	07	05	1,0006	4	07
14.....	03	02	03	2	03
15.....	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
16.....	0,9996	0,9998	0,9997	0,9998	0,9997
17.....	93	97	94	97	94
18.....	90	96	91	96	91
19.....	86	95	88	95	89
20.....	83	94	85	94	87
21.....	81	93	82	93	85
22.....	79	93	79	93	83
23.....	76	94	76	92	81
24.....	74	95	73	92	80
25.....	72	97	70	93	79
26.....	71	0,9998	0,9967	93	77
27.....	69	1,0000	"	94	76
28.....	69	02	"	94	75
29.....	68	05	"	95	74
30.....	67	10	"	96	73
31.....	67	1,0011	"	97	73
32.....	67	"	"	98	72
33.....	67	"	"	0,9999	72
34.....	67	"	"	1,0001	71
35.....	0,9969	"	"	1,0003	0,9971

Digitized by Google

J'extrais ce qui suit de la Note déjà citée de Callendar et Barnes :

Griffiths (1) conclut de la comparaison de ses expériences sur la chaleur de vaporisation de l'eau à 30° et à 40° C. avec celles de Dieterici à 0° C. exprimées en fonction de la chaleur spécifique moyenne, et avec celles de Regnault sur la chaleur totale de la vapeur d'eau à 100° C., que la chaleur spécifique moyenne doit être à peu près identique à la chaleur spécifique à 15° C., quoique les expériences directes de Regnault donnent un rapport de 0,5 à 1 pour 100 plus élevé. Sur la proposition de Griffiths le professeur Joly fit l'expérience inverse consistant à déterminer la chaleur spécifique entre 12° et 100° avec son calorimètre à vapeur en fonction de la chaleur rendue par la vapeur d'eau à 100° admise égale à 536,63 unités calorifiques à 15° C. Il résulte de cette expérience que la chaleur spécifique moyenne semble d'environ 0,5 pour 100 plus petite que la chaleur spécifique à 15° C. Si nous supposons que l'inversion de l'expérience tende à renverser l'erreur de la détermination originale de la chaleur de vaporisation le résultat serait une confirmation importante des conclusions de Griffiths.

RÉSUMÉ.

En terminant ce qui concerne les variations de la chaleur spécifique de l'eau, nous devons rappeler qu'il existe seulement deux recherches comprenant l'intervalle total [0.100]; aussi je crois qu'il n'y aurait que peu d'avantage à prendre la moyenne des nombres obtenus.

Le Tableau II montre que, dans la partie la plus basse de l'intervalle, les résultats de Rowland revisés, et ceux de Griffiths et de Barnes concordent très bien, et pourtant les méthodes d'expérimentation de ces physiciens sont toutes différentes les unes des autres. En revanche Bartoli et Stracciati et Lüdin, employant des méthodes différant dans les détails mais non dans le principe, arrivent à des écarts qui dépassent de beaucoup ceux existant dans les résultats des trois observateurs ci-dessus mentionnés.

Une étude minutieuse des travaux de ces physiciens conduit à la conclusion que la méthode des mélanges présente des difficultés particulières et des incertitudes qui n'existent pas nécessairement dans les autres méthodes d'expérimentation. On remarquera, en

(1) *Phil. Trans.*, t. VII, p. 318, 323; 1895.

Digitized by Google

outre, que la précision remarquable des résultats de Barnes est confirmée indirectement par les expériences de Griffiths, et de Reynolds et Moorby.

Les opérations thermométriques de Barnes peuvent être discutées d'une façon plus sûre que les observations basées sur le thermomètre à mercure et peuvent être corrigées sans hésitation s'il est démontré que la réduction à l'échelle normale est erronée. Il résulte, d'ailleurs, du récent travail de MM. Chappuis et Harker que, si une correction est nécessaire, la modification résultante sera extrêmement faible.

Pour ce qui concerne la capacité calorifique à la température de repère Θ, nous ne pouvons faire mieux que d'accepter la conclusion trouvée par Ames dans son Tableau III. Il est vrai qu'à l'époque où il rédigeait son Rapport il ne connaissait pas les résultats complets de Callendar et Barnes; il a évalué, en conséquence, un peu bas le nombre donné dans leur travail. Ce changement n'altérera cependant pas le résultat adopté définitivement par Ames, limité à quatre chiffres significatifs, c'est-à-dire 4,181 joules à 20° dans l'échelle de l'azote ou 4,182 dans l'échelle de l'hydrogène; en ramenant à l'intervalle [15.16] par la Table de Barnes, on trouve 4,187 joules.

CONCLUSIONS.

Les faits qui viennent d'être énumérés m'engagent à faire les propositions suivantes :

1. Que l'on prenne comme étalon thermique intermédiaire la quantité de chaleur exigée pour élever 1 gramme d'eau de 15° à 16°C. mesurée dans l'échelle du thermomètre à hydrogène du Bureau international.

2. Que la capacité calorifique, admise pour 1 gramme d'eau pour cet intervalle soit $4,187 . 10^7$ ergs.

3. Que, jusqu'à de nouvelles expériences, la variation admise pour la chaleur spécifique de l'eau soit représentée par la courbe résultant du travail de Barnes.

4. Que la capacité calorifique de l'eau dans l'intervalle de

Digitized by Google

0° à 100°C. soit considérée comme égale à l'unité thermique étalon définie dans la proposition 1.

NOTE SUR LES PROPOSITIONS CI-DESSUS.

1. La température choisie est facile à réaliser. Dans une Note récente M. Callendar propose la température 20° C., mais je crois qu'à cette époque il n'avait pas connaissance des conclusions finales de M. Barnes, concernant l'unité thermique moyenne trouvée dans la continuation et la revision de leur travail fait en commun.

2. Il est probable que l'erreur de ce nombre est inférieure à $\frac{1}{2000}$.

3. Les raisons de cette opinion sont indiquées dans le résumé donné ci-dessus.

4. Il est très improbable qu'une erreur entraînée par cette proposition atteigne $\frac{2}{1000}$.

Le récent travail de Nichols [1] conduit à la conclusion que la densité de la glace varie avec la manière dont elle s'est formée, et que le changement peut atteindre $\frac{2}{1000}$.

Certaines expériences de Bunsen et de L. Dufour tendent à la même conclusion.

La précision des résultats obtenus en employant le calorimètre de Bunsen dépend du rapport :

$$\frac{\text{unité thermique moyenne}}{\text{unité thermique étalon}},$$

et ce rapport est peu employé dans d'autres cas. Il paraît ainsi que sa précision est suffisante.

---

(1) *Physical Review*, janvier 1900.

Digitized by Google

SUR LA

VITESSE DE PROPAGATION DU SON,

PAR J. VIOLLE,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

I. — Introduction.

Vitesse normale du son. — L'expérience montre que la propagation des vibrations sonores dans un gaz est uniforme quand leur amplitude est suffisamment petite. Le calcul permet de déterminer cette vitesse limite. Elle est donnée par la formule

$$a = \sqrt{\frac{E}{D}},$$

dans laquelle E est l'élasticité et D la masse spécifique du gaz.

Si l'on admet, avec Newton, que la compression du gaz est isotherme et qu'elle s'effectue suivant la loi de Mariotte, on a

$$a = \sqrt{\frac{p}{D}} \qquad \text{(formule de Newton)},$$

p représentant la pression du gaz.

Si, au contraire, on admet, avec Laplace, que la compression est adiabatique, ce qui paraît plus vraisemblable, on a

$$a = \sqrt{\frac{p}{D}\frac{C}{c}} \qquad \text{(formule de Laplace)}.$$

Cette deuxième formule est sensiblement d'accord avec l'expérience. On peut toutefois se demander si l'hypothèse de Laplace est exacte; si, par exemple, une portion de la chaleur développée dans la compression ne se perd point par conductibilité dans le

Digitized by Google

milieu environnant. Sir G.-G. Stokes a démontré que les hypothèses de Newton et de Laplace sont les seules compatibles avec une propagation sans affaiblissement sensible. Un écart très faible par rapport à l'une des deux lois précédentes entraînerait un affaiblissement tel que le son s'éteindrait dans un intervalle de quelques mètres.

Tous ces résultats s'appliquent d'ailleurs à la propagation des ondes planes dans un tuyau cylindrique comme à celle des ondes sphériques à l'air libre.

Ainsi, il existe une vitesse limite a qui possède les propriétés suivantes :

1° Elle est la même dans un tuyau large ou à l'air libre. Elle est indépendante de la hauteur du son et de la forme de l'onde.

2° Elle est proportionnelle à $\sqrt{\frac{p}{D}}$, c'est-à-dire indépendante de la pression pour les gaz qui suivent la loi de Mariotte et proportionnelle à $\sqrt{1+\alpha\theta}$.

Nous pouvons, dès maintenant, nous rendre compte des avantages que présenteront les expériences dans les tuyaux sur les expériences à l'air libre. On connaîtra mieux la pression de la vapeur d'eau, qui intervient dans le terme correctif $0,16V\frac{f}{H}$. Une erreur de 1^{mm} sur f donnerait une erreur de $0,16 \times 34000 \times \frac{0,1}{76} = 7^{cm}$ sur la vitesse du son. Si l'on considère, d'autre part, le terme $\sqrt{1+\alpha\theta}$, une erreur de 0,1 degré sur θ donnerait une erreur de $\frac{340}{2 \times 273} = 6^{cm}$. Il faudrait donc, pour atteindre une précision de l'ordre du décimètre par seconde sur la vitesse du son, connaître la valeur moyenne de f à 1 millimètre près et celle de la température à 0,1 degré près, ce que l'on n'aura jamais à l'air libre.

Cependant, les tuyaux apporteront dans la pratique certaines complications à la propagation idéale que nous venons de supposer réalisée.

L'influence des parois n'est pas négligeable : elles amènent un frottement qui diminue la vitesse, d'autant plus que le rayon du tuyau est plus faible. Le calcul théorique de cette perturbation a été fait par Helmholtz, puis par Kirchhoff et par M. Boussinesq, qui ont établi que la vitesse u de propagation du son dans un

Digitized by Google

tuyau est donnée par la formule

$$u = a\left(1 - \frac{\eta}{2R\sqrt{\pi N}}\right),$$

dans laquelle η est une constante qui dépend du frottement intérieur du gaz et de l'effet thermique de la paroi ; R est le rayon du tube et N le nombre de vibrations par seconde.

Un autre effet, que nous avons reconnu expérimentalement et dont M. Brillouin a donné la théorie (1), est de produire une sorte de dispersion dans l'espace des harmoniques du son si, comme il arrive presque toujours, on produit au départ un ébranlement en un point pris sur l'axe du tuyau, au lieu d'une onde plane uniforme suivant une section complète du tuyau.

En résumé, dans les tuyaux étroits, la vitesse V de propagation du son est inférieure à la limite a, même pour les amplitudes infiniment petites; et nous retiendrons que :

1° Dans un tuyau étroit, la vitesse diminue avec le rayon et la hauteur du son.

2° Quand on produit un son complexe en un point de l'axe d'un tuyau, les sons élémentaires n'ont pas même vitesse apparente.

Vitesse de propagation des ondes à amplitude finie. — Si les amplitudes ou les compressions qui constituent l'onde ne sont pas très petites, il n'est plus exact de considérer une vitesse indépendante de ces éléments de l'onde. L'étude théorique de ce cas beaucoup plus difficile, déjà considéré par Poisson, a été faite principalement par Riemann (2) et par Hugoniot (3). Les résultats les plus importants de la théorie sont les suivants :

Considérons, sur la droite suivant laquelle s'effectue la propagation, la répartition $h = f(x)$ des surpressions qui constituent

---

(1) *Voir*, à la suite de ce Rapport, la Note de M. Brillouin sur ce sujet.

(2) Riemann, *Ueber die Fortpflanzung ebener Luftwellen von endlicher Schwingungsweite* (*Göttinger Abhandlungen*, t. VIII, 1860).

(3) Hugoniot, *Sur la propagation du mouvement dans les corps et spécialement dans les gaz parfaits* (*Journal de l'École Polytechnique*, LVIIe cahier, p. 1).

Digitized by Google

une onde : h est une fonction qui s'annule aux deux extrémités de l'onde et qui est continue dans l'intervalle; la dérivée $\frac{\partial h}{\partial x}$ est nulle aux extrémités et ne prend en aucun point une valeur infinie. Décomposons l'onde complexe en ondes élémentaires telles que pour chacune d'elles on puisse considérer la surpression h comme constante. Chacune de ces ondes élémentaires a une vitesse propre qui est la vitesse limite a quand h est très petit, et qui croît avec h. Par suite, l'onde se déforme en se propageant. Les ondes élémentaires très comprimées vont plus vite, se rapprochant du front qui a la vitesse normale. Il en résulte une sorte de gonflement de l'onde vers l'avant, gonflement que Riemann a nommé le *raidissement du front de l'onde*.

Il peut même arriver que le front primitif de l'onde soit atteint par les ondes élémentaires qui étaient primitivement intérieures à l'onde totale. Le front de l'onde est alors constitué par une onde élémentaire qui présente sur le milieu contigu, en repos, un excès de pression fini. En d'autres termes, la dérivée $\frac{\partial h}{\partial x}$ est infinie. On dit alors que le front de l'onde constitue une *discontinuité*.

Dès l'apparition de la discontinuité, la vitesse de propagation du front de l'onde devient une fonction rapidement croissante de h.

Si donc h ne reste pas constant, sauf dans des cas très particuliers, parmi les plus intéressants, la vitesse n'est pas uniforme.

Notons encore que, d'après Hugoniot, la loi adiabatique ordinaire n'est plus applicable, et qu'il faut lui substituer une loi dite *adiabatique dynamique*.

L'onde qui vient de passer laisse fortement échauffé le milieu qu'elle vient de traverser.

Dans le présent Rapport, nous examinerons successivement les recherches expérimentales qui se rapportent à la vitesse normale et celles qui ont trait aux phénomènes discontinus.

II. — Mesure de la vitesse de son.

Procédés indirects. — Nous étudierons d'abord les procédés qui ont servi à mesurer la vitesse du son d'une façon indirecte,

Digitized by Google

mais remarquablement simple, en utilisant les ondes stationnaires qui se produisent à l'intérieur des tuyaux sonores (1). Rappelons que, lorsqu'un tuyau rend un son, à une extrémité fermée du tuyau est un *nœud :* l'amplitude du mouvement est nulle et la pression maxima; à une extrémité ouverte est un *ventre :* l'amplitude est maxima et la surpression nulle, sauf de légères perturbations. La colonne d'air contenue dans le tuyau se partage en un nombre entier de concamérations représentant chacune une demi-longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}$. On peut mesurer directement la longueur d'une concamération. Si donc on connaît la hauteur N du son produit, on en déduira la vitesse par la formule

$$V = N\lambda.$$

Cette méthode a été employée pour la première fois par Dulong (2) en 1829. Elle a été reprise par Masson (3), par Wertheim (4), et enfin par Kundt (5), qui lui a donné une forme très élégante et susceptible d'une précision remarquable.

L'appareil de Kundt se compose d'un tube de verre fermé de chaque côté par un bouchon. L'un des bouchons est traversé par une baguette de verre, dont l'extrémité, intérieure au tube, porte un disque d'un diamètre légèrement inférieur à celui du tube, et qui est fixée en son milieu, extérieur au tube, dans les mâchoires d'un étau. Si l'on fait vibrer longitudinalement cette baguette, le disque qu'elle porte met en mouvement la colonne de gaz comprise entre ce disque et le deuxième bouchon.

On a réparti uniformément, sur la surface intérieure du tube, une poussière (poudre de lycopode, silice amorphe, râpure de liège) qui, sous l'influence des vibrations, tend à s'accumuler aux

---

(1) Nous ne citerons que pour mémoire les expériences faites avec le tube interférentiel de Quincke, déjà employé par Herschell, et avec lequel Schneebeli obtint de bons résultats, les recherches n'ayant pas été poursuivies de ce côté avec le souci de la précision qu'ont apporté dans leurs travaux Kundt et ses successeurs.

(2) Dulong, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XLI, p. 113; 1829.

(3) Masson, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LIII, p. 257; 1858.

(4) Wertheim, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXIII; 1851.

(5) Kundt, *Pogg. Ann.*, t. CXXII, p. 497; t. CXXXIII, p. 337; t. CXXXV, p. 337 et 527; 1866-1868.

Digitized by Google

nœuds. Mais la longueur du tuyau doit être égale à un nombre entier de demi-longueurs d'onde. On réalise cette condition en enfonçant plus ou moins le deuxième bouchon, et l'on reconnaît que l'appareil est réglé à la netteté avec laquelle la poussière se rassemble aux points en repos.

On n'a plus dès lors qu'à mesurer la distance l de deux lignes nodales successives pour avoir la demi-longueur d'onde du son dans la colonne gazeuse en expérience, d'après la formule déjà citée

$$V = N\lambda = 2Nl. \tag{1}$$

D'autre part, la tige de verre vibre comme un tuyau ouvert aux deux extrémités. Sa longueur L vaut une demi-longueur d'onde. Si donc U est la vitesse de propagation du son dans cette baguette,

$$U = 2NL; \tag{2}$$

et par élimination de N, on a le rapport des vitesses du son dans le gaz et dans la baguette

$$\frac{V}{U} = \frac{l}{L}.$$

On peut d'ailleurs se dispenser de faire intervenir U en déterminant N directement.

L'exactitude avec laquelle se détermine la longueur l d'une concamération dans ces expériences s'estimera aisément d'après ce fait que, dans une série, on obtint pour cette longueur des nombres compris entre $43^{mm},13$ et $43^{mm},50$; l'erreur moyenne ne dépassant pas $0^{mm},10$, soit $\frac{1}{433}$ de la quantité à mesurer.

Les résultats principaux des expériences de Kundt sont les suivants :

La vitesse du son est indépendante de la pression entre 400^{mm} et 1760^{mm} (¹); elle croît comme $\sqrt{1 + \alpha\theta}$, d'accord avec la formule de Laplace.

Elle diminue en même temps que la hauteur du son et que le diamètre du tube (dès que celui-ci est inférieur au quart de la

(¹) Le fait a été vérifié par Stoletov, *Journal de la Société physico-chimique russe*, t. XVI, p. 407; 1885.

Digitized by Google

longueur d'onde du son employé), conformément à la théorie, comme on peut le voir par le Tableau suivant, où la vitesse du son dans le tuyau le plus large a été supposée, dans tous les cas, égale à 332,80 mètres par seconde.

Diamètre du tuyau.	Vitesse du son (m.:sec.).		
	$\lambda = 180^{mm}$.	$\lambda = 90^{mm}$.	$\lambda = 60^{mm}$.
mm			
55	332,80	332,80	332,80
26	332,73	332,66	333,45
13	329,47	329,88	330,87
6,5	328,00	327,14	328,14
3,5	306,42	318,88	»

M. Wüllner (1) a repris le même dispositif, à peine modifié, pour déterminer les vitesses relatives du son dans les différents gaz et même la vitesse absolue dans l'air; il trouve ainsi, en opérant directement sur de l'air parfaitement desséché et à zéro, 331,89 mètres par seconde, avec une erreur probable qu'il estime ne pas dépasser $\frac{1}{1000}$ (2).

Une grande précision dans la fixation des nœuds de vibration a été obtenue par M. Kayser (3) au moyen d'une lamelle de mica qui fonctionne comme résonateur, si elle est bien accordée, et que l'on observe avec un microscope à vibration, suivant la méthode de Lissajous. Mais M. Kayser ne s'est pas attaché spécialement à mesurer la vitesse normale du son.

Expériences directes. — Nous rappellerons seulement les expériences de l'Académie des Sciences (1738), celles du Bureau des Longitudes (1822), ainsi que celles de Moll et Van Beck (1825). Elles furent toutes effectuées à l'air libre par la méthode des coups de canon réciproques, dans l'espoir d'éliminer l'influence du vent.

On peut résumer les résultats de ces mesures en disant qu'elles vérifient d'une façon générale la formule de Laplace et ses prin-

(1) Wüllner, *Wied. Ann.*, t. IV, p. 321; 1878, et *Lehrbuch der Experimentalphysik*, t. I, p. 803.

(2) A rapprocher de ces expériences celles de M. Blaikley, qui donnent un résultat presque identique.

(3) Kayser, *Wied. Ann.*, t. II, p. 218; 1877.

Digitized by Google

cipales conséquences. Mais elles manquent de précision. Sans parler de l'indétermination des conditions d'une mesure à l'air libre, ni de l'influence du vent qui ne peut pas s'éliminer complètement, elles comportent une cause d'erreur grave, due aux variations de l'intervalle de temps, compris entre l'arrivée du phénomène lumineux ou acoustique et l'inscription sur le chronomètre par l'intermédiaire de l'observateur qui perçoit cette arrivée.

La vitesse du son, dans l'air sec et à zéro, a été trouvée égale à 331^m par le Bureau des Longitudes et à $332^m,8$ par Moll et Van Beck.

Les premières expériences précises dans les tuyaux ont été faites par M. Le Roux (1). Il employait un tuyau en zinc de 72^m de longueur, fermé à ses deux extrémités par des membranes. L'onde était produite par l'explosion d'une capsule de fulminate de mercure. L'inscription du départ ainsi que celle de l'arrivée se faisaient par un procédé électrique particulier sur une planchette verticale tombant en chute libre. M. Le Roux a trouvé pour la vitesse du son, dans l'air sec et à zéro, $330^m,7$. C'est un nombre extrêmement voisin de celui qu'obtint plus tard Regnault par un procédé très peu différent.

Les expériences de Regnault (2) ont été effectuées dans des tuyaux à gaz ou des conduites d'égout sur des longueurs qui ont varié de 70^m à 5^{km}. Le son parcourait plusieurs fois le tuyau, se réfléchissant successivement à chaque extrémité. Aux extrémités, et parfois en des points intermédiaires, étaient tendues des membranes dont le mouvement fermait le circuit d'un courant électrique. Celui-ci commandait un style dont la pointe appuyait contre un cylindre enfumé en rotation. L'inscription d'un diapason sur le même cylindre et celle d'un pendule à secondes permettaient l'évaluation du temps.

Le plus souvent, le son était produit par un coup de pistolet; mais Regnault a encore utilisé d'autres explosions; il a aussi étudié des sons musicaux, ou encore l'onde produite par le mouvement brusque d'un piston.

---

(1) Le Roux, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XII, p. 345; 1867.

(2) Regnault, *Relation des expériences entreprises pour déterminer les données des machines à feu*, t. III; 1870.

Digitized by Google

Dans tous les cas, la vitesse observée ne se montre pas constante : elle tend, en décroissant, vers une limite au fur et à mesure que le son s'éteint.

Voici, par exemple, les vitesses successives d'une même onde dans le tuyau du boulevard Saint-Michel dont la longueur était de $1417^{m},95$ et le diamètre $1^{m},10$:

Aller et retour	(1er parcours).....	331,68
»	(2e »).....	330,31
»	(3e »).....	330,14
»	(4e »).....	329,99
»	(5e »).....	329,93

Malgré les réflexions, le son ne s'affaiblit que très lentement, surtout si le tuyau est large. La membrane l'inscrit encore après un parcours de 100^{km}.

La vitesse tend pour chaque tuyau vers une limite, qui ne serait atteinte que pour un chemin infini, et qui est d'autant plus élevée que le tuyau est plus large. Pour une conduite de $1^{m},10$ de diamètre, Regnault, toutes corrections faites, admet comme limite, dans l'air sec et à zéro, $330^{m},6$.

Les autres résultats de Regnault sont d'accord avec la formule de Laplace; le mode de production de l'onde sonore est sans influence; les vitesses de propagation dans deux gaz différents sont en raison inverse des racines carrées des densités.

Regnault s'est servi des mêmes appareils enregistreurs pour mesurer la vitesse de propagation à l'air libre, dans les expériences qu'il fit au polygone de Satory. Il trouva ainsi, comme vitesse à zéro et dans l'air sec, $330^{m},7$.

La concordance entre cette valeur et celle des expériences dans les tuyaux est aussi satisfaisante qu'on pouvait l'espérer, une précision de $0^{m},10$, en dehors de toute erreur systématique, n'étant point assurée, surtout à l'air libre.

Nos premières expériences (1) furent effectuées à Grenoble, en 1885, dans une conduite d'un diamètre de $0^{m},70$, formant un long tube en U, de près de 13^{km}. L'une des extrémités de la conduite était fermée par une cloison percée en son milieu d'une

(1) Violle et Vautier, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIX, p. 306; 1890.

Digitized by Google

ouverture par laquelle pénétrait le son. La cloison fermant la seconde extrémité portait, en son centre, une membrane de caoutchouc tendue. Après le départ du son, on installait de même à la première station une membrane pour recevoir l'onde à son retour. Les inscriptions graphiques se faisaient comme dans les expériences de Regnault, dont les appareils mêmes furent utilisés.

Le tambour à levier de Marey fut également employé comme récepteur. Il présente l'avantage d'inscrire entièrement la forme de l'onde, ce qui présente une grande importance.

L'observation à l'oreille fut aussi utilisée, non pour effectuer des mesures, mais pour déterminer la hauteur du son et l'influence de cette hauteur sur le temps que le son met à revenir au point de départ.

Sans entrer dans le détail des expériences, nous rapporterons seulement les résultats obtenus par l'inscription graphique d'un coup de pistolet au moyen du tambour à levier :

Au départ, la courbe monte brusquement jusqu'à une certaine hauteur, puis elle s'abaisse en présentant une série d'oscillations d'amplitudes décroissantes.

Au premier retour, la courbe, après s'être élevée à une hauteur sensiblement moindre qu'au départ, descend presque sans oscillations, regagnant lentement le niveau primitif.

Aux retours ultérieurs, la courbe reparaît toujours avec le même aspect général, s'aplatissant seulement de plus en plus, sans présenter désormais aucune oscillation à la descente.

Les conclusions de notre travail peuvent se formuler ainsi :

L'onde sonore, quelle que soit la nature de l'ébranlement initial, tend, par le fait même de sa propagation, vers une forme simple, déterminée, qu'elle conserve indéfiniment.

Cette forme une fois atteinte, les différentes parties de l'onde se propagent avec une même vitesse uniforme, qui doit être regardée comme la vitesse normale de propagation du son.

Dans le cas du coup de pistolet, le sommet prend rapidement la vitesse normale, mais le front a, au début, une vitesse d'autant plus grande que la charge de poudre est plus forte.

L'intensité des sons musicaux, dans les limites entre lesquelles elle varie habituellement, non plus que leur hauteur, est sans

Digitized by Google

influence appréciable sur leur vitesse de propagation, laquelle atteint très vite la valeur normale.

La vitesse normale de propagation du son dans l'air libre, sec et à 0°, dépasse peu 331^{m} par seconde.

Nous avons repris ces expériences en 1895 à Argenteuil (¹) dans une conduite de 3^{km} de longueur et 3^{m} de diamètre. Les observations faites à l'oreille ont donné des résultats très nets, seuls publiés jusqu'ici.

Un premier fait remarquable est la conservation des qualités acoustiques du son à très grande distance, en un mot la portée du son. Tel son qui, à Grenoble, ne s'entendait plus à 6^{km}, mais était encore enregistré par la membrane après un parcours de 25^{km}, devient, à Argenteuil, presque immédiatement insensible comme poussée, mais il continue à s'entendre à 23^{km} après sept réflexions.

Une autre circonstance curieuse est celle de la séparation du son fondamental et de ses harmoniques par le fait même de la propagation. Le son initial revient au point de départ le premier et ses harmoniques le suivent dans cet ordre :

$$6^{e},\quad 5^{e},\quad 4^{e},\quad 3^{e},$$

sans que d'ailleurs on puisse, en aucune façon, conclure de là une inégalité dans les vitesses avec lesquelles se propagent normalement les sons de hauteurs différentes.

Un troisième phénomène important est la différence considérable entre les portées des différents sons. Le son le plus grave que nous ayons employé ut_{-1} de 32 vibrations doubles portait à 23^{km} (avec 7 réflexions) et le plus aigu $ré_{7}$ de 4600 vibrations doubles à 1800^{m} (sans réflexion) : à cette distance l'oreille ne perçoit plus qu'un bruit sans caractère musical qui s'éteint lui-même 200^{m} plus loin. L'intensité physiologique des sons usuels étant peu différente, l'influence de la tonalité est manifeste : un son aigu s'éteint plus vite qu'un son grave.

Quant à une différence dans les vitesses de propagation, l'oreille seule est impuissante à en constater aucune, bien que vraisemblablement les sons aigus aillent un peu plus vite que les sons graves.

(¹) *Journal de Physique*, 3e série, t. X, p. 22; 1896.

Digitized by Google

Dans cette étude à l'aide seule de l'oreille, il importe d'abord de remarquer que la perception auditive suppose une certaine amplitude, d'ailleurs très faible, des vibrations de l'air. En outre, le mouvement de l'air ne reste perceptible comme son qu'autant qu'il conserve sa périodicité. Or nous venons de voir qu'après un certain trajet dans l'air un train d'ondes perd son caractère musical. La destruction est d'autant plus rapide que le son est plus aigu et plus intense (1).

Ajoutons à ces faits le suivant que nous avons encore observé au moyen de l'oreille seule dans nos expériences d'Argenteuil : si l'on enflamme à l'entrée de la conduite un mélange de magnésium et de chlorate de potasse (poudre-éclair des photographes), il se produit un bruit fusant sourd, et ce n'est pas sans une certaine surprise que l'on entend revenir de l'autre bout de la conduite, quelque dix-sept secondes après, une explosion énergique et donnant lieu à plusieurs retours régulièrement espacés.

On a dans ce fait une preuve manifeste de l'organisation qui précède la période de propagation régulière, laquelle est elle-même suivie d'une période de désorganisation.

Les choses se passent exactement comme pour les ondes liquides que nous voyons s'organiser, se propager régulièrement, puis se disloquer et donner lieu à une mousse qui précède la vague et dans laquelle reste un effet général, sans période, mais avec un maximum.

La dislocation est d'autant plus rapide que la période est plus courte et l'intensité plus grande.

Ne sait-on pas qu'une voix de basse modérée est le meilleur instrument de la parole? Et le chuchotement n'a-t-il pas précisément la vertu de s'entendre de très loin?

Nous voyons donc que la comparaison classique des ondes sonores aériennes avec les rides circulaires provoquées à la surface de l'eau par la pierre qu'on y lance est bien correcte, et plus intime même qu'on ne l'avait d'abord pensé.

La propagation normale est précédée d'une période d'organisa-

---

(1) Le *sol*$_4$ qui ne réussit pas à parcourir le double de la longueur de la conduite, aller et retour, quand il se présente comme son fondamental de la trompette soufflée fortement, revient quand il constitue le sixième harmonique, peu intense, de l'*ut*$_2$ émis par la basse en *ut*.

Digitized by Google

tion ordinairement courte, et elle se prolonge elle-même assez longtemps pour constituer le seul phénomène qui, pendant longtemps, ait attiré l'attention, sans qu'on en démêlât d'ailleurs les circonstances.

Comment même la propagation normale peut-elle durer aussi longtemps dans l'air? C'est ce que se demandait Sir G.-G. Stokes sans en trouver la raison mathématique. Lord Rayleigh a remarqué qu'il fallait tenir compte de la viscosité de l'air. Nos expériences de Grenoble ont fait voir la fusion du mouvement sonore en une onde unique, de forme déterminée, qui se propage régulièrement tout en s'abaissant et s'étirant par la queue, jusqu'à ce qu'enfin le phénomène disparaisse.

Pour déterminer la vitesse normale du son dans l'air, nous avions installé sur notre large tuyau trois stations : une première à l'extrémité voisine d'Argenteuil, une deuxième à l'autre extrémité près de Cormeilles, une troisième, enfin, vers le milieu, au Chemin-Vert. Les distances ont été mesurées avec grand soin et l'exactitude obtenue ne laisse pas de ce chef une erreur de 2^{mm} sur la grandeur de la vitesse. La température, la pression et l'état hygrométrique de l'air ont été exactement déterminés afin de pouvoir faire les corrections nécessaires : l'ensemble de ces corrections, égal à environ 600^{mm}, comporte une incertitude que nous estimons inférieure à 20^{mm}.

Les passages successifs de l'onde aux diverses stations furent observés par divers procédés :

1° Par détermination directe à l'oreille;

2° Par examen de la membrane d'un résonateur;

3° Par inscription photographique des vibrations de cette membrane;

4° Par inscription photographique des indications d'un réfractomètre;

5° Par inscription mécanique des indications d'un tambour à levier.

La perception par l'oreille traduite par un toc sur une clef de Morse ne permet de mesurer un passage que d'une façon très imparfaite : l'erreur d'une observation atteint aisément un dixième de seconde. Ce procédé ne nous a servi que pour les sons musicaux que leur manque d'intensité empêchait d'étudier autrement.

Digitized by Google

Avec les grandes flûtes d'orgue nous avons essayé d'utiliser la résonance très nette de l'instrument qui se mettait à vibrer chaque fois que lui revenait le son qu'il avait précédemment émis. A cet effet, une membrane manométrique fut installée au nœud du tuyau; un miroir adapté à la membrane recevait la lumière d'une lampe électrique et donnait, au moyen d'une lentille, une tache lumineuse que l'on pouvait observer sur un écran : un toc marquait sur le cylindre enregistreur le déplacement de la tache à chaque retour du son. Les résultats ne furent pas plus concordants que précédemment.

Nous avons alors essayé de supprimer une partie des défauts du procédé en recevant la tache lumineuse sur une fente pratiquée dans un écran derrière lequel tournait un papier photographique. Sur ce papier s'inscrivaient en même temps, photographiquement, les vibrations d'un diapason chronométrique. Nous avons ainsi obtenu de très belles épreuves présentant des résultats concordants au millième de seconde. Malheureusement il se produisait un retard systématique, de près de deux dixièmes de seconde, dû au temps nécessaire pour ébranler suffisamment l'air contenu dans le tuyau et amener un mouvement de la membrane. Le procédé ne vaut donc encore rien.

En profitant de la variation d'indice de réfraction de l'air, au moment du passage de l'onde, on peut noter ce passage sans aucun retard, dû à l'emploi d'un mécanisme quelconque. Mais la sensibilité de la méthode n'est pas très grande.

La différence de marche entre un rayon lumineux traversant une épaisseur e d'air comprimé à la pression H et un rayon traversant la même épaisseur à la pression H_0 est

$$\delta = (n - n_0)e = [(n - 1) - (n_0 - 1)]e.$$

Or

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_0 - 1}{d_0} = \frac{(n-1) - (n_0 - 1)}{d - d_0}.$$

Donc

$$\delta = \frac{(n-1)e(d - d_0)}{d}.$$

Supposons que $\frac{d - d_0}{d}$ soit $\frac{1}{1000}$, c'est-à-dire que la variation

Digitized by Google

absolue de pression soit de l'ordre du millimètre de mercure, et que $e = 3^m = 300^{cm}$, nous aurons

$$\delta = \frac{0,0002945 \times 300}{1000} = 0,00002945 \times 3 = 0^{cm},00008835 = 0^{\mu},8835.$$

c'est-à-dire que le déplacement des franges sera seulement un peu supérieur à une frange.

Les difficultés résultant des conditions mêmes des expériences ne nous ont permis d'employer ce procédé que tout à la fin de nos recherches. Quatre expériences satisfaisantes ont pu être faites dans la dernière journée et elles ont fourni des résultats importants. Elles ont donné au premier et au deuxième retour de l'onde, seuls observables par ce moyen, des nombres tout à fait d'accord avec ceux que donnait en même temps le tambour à levier pour le front de l'onde. Quant au sommet, elles l'accusaient au deuxième retour (le bouleversement des franges rendant l'observation impossible au premier retour comme au départ) sensiblement avant le tambour, qui ne traduit que lentement la forme de l'onde.

Nous savions déjà que les arrivées successives du front de l'onde étaient accusées correctement par le tambour à levier, le retard dû à l'inertie étant dans chaque cas inférieur à 0,01 seconde et d'ailleurs presque indépendant de la pression (dans la limite des pressions observées), de sorte que les différences entre deux lectures, différences qui interviennent seules dans l'évaluation des temps, sont à peine atteintes par ce retard. La sensibilité du tambour à levier est d'ailleurs bien supérieure à celle du réfractomètre : un déplacement de 1^{mm} à l'extrémité du levier correspondait dans nos expériences à une variation de pression mesurée par $0^{mm},2$ d'eau, de sorte que l'on pouvait lire une variation de pression de $0^{mm},01$ d'eau.

En résumé, les temps ont pu être mesurés aisément au millième de seconde près, ce qui correspond à moins de 1^{cm} sur 340^m.

La vitesse du son a donc pu être ainsi déterminée à 2^{cm} ou 3^{cm} près par seconde ; et elle a été trouvée de

331,15 mètres par seconde.

Si l'on admet que dans un tuyau de 3^m de diamètre il y a encore une influence des parois et si l'on calcule cette influence

Digitized by Google

en supposant qu'elle est en raison inverse du diamètre, on trouve, en combinant le nombre précédent avec celui que nous avions obtenu à Grenoble,

331,36 mètres par seconde.

III. — Propagation des discontinuités.

Les considérations théoriques que nous avons exposées au début touchant la propagation anormale des ondes à grandes condensations n'ont eu que très récemment le contrôle de l'expérience.

Une première observation du raidissement du front de l'onde est celle que nous avons faite en 1895 (1) avec la *poudre éclair* des photographes, lors des expériences d'Argenteuil.

D'autre part, on sait qu'un son perd plus ou moins promptement tout caractère musical, mais qu'il reste encore sensible aux membranes longtemps après qu'on ne l'entend plus; nous avons montré comment la disparition de la périodicité résultait de la fusion des ondes différentes en une onde unique, persistante.

M. Vieille (2) a publié depuis plusieurs années une importante série de travaux sur la vitesse de propagation des ondes très condensées, sur la déformation de ces ondes, sur les relations de la vitesse et de la pression qui vérifient d'une manière remarquable la théorie.

L'onde condensée a été produite par différents procédés qui ont toujours conduit aux mêmes résultats. Dans un tube d'acier de 2^{cm} environ de diamètre et de 1^{m} à 4^{m} de longueur, on faisait détoner de la poudre de chasse ou une cartouche de fulminate; ou bien on faisait éclater une boule de verre sous une pression intérieure de 50 à 100 atmosphères; ou, enfin, l'une des extrémités du tube était isolée par une membrane de collodion formant diaphragme et se rompant quand on comprimait l'air dans cette chambre jusqu'à 27 atmosphères environ.

On peut ainsi produire des ondes à front plus ou moins abrupt, mais, en général, l'onde commence à attaquer le milieu en repos par des compressions infiniment petites. Le front se raccorde

(1) Violle et Vautier, *Journal de Physique*, 3e série, t. V, p. 22.

(2) P. Vieille, *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 31; 1898. T. CXXVII, p. 41; 1898. T. CXXIX, p. 1129; 1899. T. CXXX, p. 236; 1900.

Digitized by Google

d'une façon continue avec le milieu en repos et se propage avec la vitesse normale a. Ensuite les fortes condensations gagnent le front et la discontinuité se propage avec une vitesse V supérieure à a.

L'onde refoulait au passage successivement plusieurs pistons munis de styles inscripteurs. Le temps était mesuré par une inscription de diapason sur le cylindre unique contre lequel appuyaient les pointes des différents styles.

Le Tableau suivant donne les vitesses moyennes pour un parcours de 4^m. Il montre qu'en faisant varier la charge de poudre, on fait varier la condensation et la vitesse de propagation dans le même sens. La plus grande vitesse obtenue est déjà égale à $4a$, sans que l'on ait atteint une compression de l'ordre de grandeur de celles qu'on réalise dans l'emploi balistique ordinaire des explosifs :

Charge de poudre.	Vitesse.
g	$\frac{m}{sec}$
0,24	336
3,80	500
17,40	931
45,60	1268

Les courbes tracées par les appareils inscripteurs donnent la forme de l'onde, à condition que l'inertie et la période d'oscillation propre de ces appareils soient convenablement réglées.

Près de l'origine, l'onde présente un front discontinu et elle est de courte durée. Le piston mobile reçoit une percussion : il présente instantanément un écart très grand, puis il revient au zéro et le dépasse en sens contraire.

A une certaine distance, le piston suit plus fidèlement l'onde. Le style, écarté de sa position d'équilibre, présente un écart qui reste constant pendant un temps sensible, puis il redescend lentement au zéro.

Les travaux de Riemann et d'Hugoniot ont conduit à la formule

$$V = \sqrt{\frac{1}{\rho_0}\,\frac{P_0}{2}\left[2m + (m+1)\frac{P_1 - P_0}{P_0}\right]},$$

dans laquelle ρ_0 et P_0 sont la densité et la pression du gaz dans le milieu en repos, P_1 la pression dans la discontinuité et m le rapport $\frac{C}{c}$ des chaleurs spécifiques.

M. Vieille s'est placé dans un cas où V et P étaient connus expé-

Digitized by Google

rimentalement et il a constaté que la pression expérimentale est la même que la pression théorique calculée en fonction de V par la relation précédente.

Mach, puis Boys ont étudié la forme de l'onde qui se propage en avant et sur les côtés d'un projectile. M. Vieille considère le cas particulier des projectiles de rupture de la Marine dont la partie antérieure est très aplatie. En avant se propage, avec la vitesse V du projectile, une onde sensiblement plane dont le front constitue une discontinuité. On peut admettre que la discontinuité reçoit continuellement du projectile l'énergie nécessaire pour la maintenir à peu près invariable, malgré les pertes latérales, et que, par suite, elle se propage avec sa vitesse propre, telle que la détermine la surpression.

Le Tableau suivant montre que la surpression calculée est égale à la pression mesurée par la résistance de l'air :

Vitesse.	Surpression théorique.	Résistance de l'air.
	kg : cm²	kg : cm²
400	1,58	1,25
600	3,78	3,26
800	6,85	6,35
1000	10,81	10,15
1200	15,64	15,01

Nous ne pousserons pas plus loin, avec M. Vieille, malgré son intérêt, cette étude des discontinuités, qui « explique la naissance et la propagation de l'onde explosive dans les milieux détonants en raison des températures surélevées qu'elle met en jeu dans une compression qui n'est plus régie par la loi adiabatique régulière, laquelle n'est pas vraie si la vitesse de la tranche ne varie pas d'une façon continue » ; et nous n'entreprendrons pas d'y rattacher l'explication des expériences de M. Berthelot sur les différents modes de propagation de l'onde explosive dans les mélanges gazeux combustibles. Cela nous éloignerait trop de notre sujet, et exigerait une exposition détaillée.

Nous nous bornerons à remarquer que, précisément par cette dépense d'énergie calorifique, la discontinuité s'épuise rapidement dans un gaz ordinaire, non détonant, quand elle n'est pas entretenue constamment comme elle l'était dans les expériences précitées avec les projectiles de la Marine.

Digitized by Google

IV. — Conclusion.

Nous sommes ainsi ramenés à cette conclusion, que nous avons déduite de nos recherches personnelles, à savoir que dans l'air et dans tout gaz physiquement peu différent, un ébranlement quelconque se fond assez vite en une onde unique de forme déterminée, qui se propage au loin en s'affaiblissant graduellement, et en présentant une vitesse uniforme, toujours la même dans le même gaz, à zéro. C'est cette vitesse que nous avons appelée la *vitesse normale de propagation du son dans l'air*. C'est la vitesse qu'affectent presque immédiatement les trains d'ondes sonores dans les conditions habituelles où ils circulent en tous sens à travers l'atmosphère. D'après nos mesures cette vitesse normale, dans l'air sec, à zéro, diffère peu de $331^{m},36$.

APPENDICE (¹).

THÉORIE DE LA PROPAGATION DU SON DANS UN GROS TUYAU,

SOURCE ÉTROITE; PRODUCTION DE PLUSIEURS TRAINS D'ONDES ANIMÉS DE VITESSES DÉCROISSANTES,

PAR MARCEL BRILLOUIN,
Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

Le singulier phénomène de dispersion des harmoniques observé par MM. Violle et Vauthier, dans les expériences d'Argenteuil, s'explique naturellement par des réflexions multiples sur les parois, et une sorte de propagation oblique. Entre deux parois planes parallèles, on voit facilement, à peu près comme dans la théorie élémentaire des réseaux, qu'il y aura un certain nombre de directions de réflexion privilégiées, que ce nombre, limité, dépendra du rapport de la longueur d'onde à la distance des parois, et pourra même être nul si la longueur d'onde est trop grande. Mais cette vue géométrique du phénomène ne nous fournirait que la vitesse de propagation des nœuds et des ventres, et non celle des trains d'onde, la seule

(¹) *Voir* p. 238.

Digitized by Google

qui ait été observée par MM. Violle et Vauthier. Faisons donc la théorie complète.

Soient φ le potentiel des vitesses, Ω la vitesse du son.

L'équation en φ est

$$\Omega^2 \Delta\varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}.$$

Elle est satisfaite par des ondes *planes, non uniformes,* se propageant dans le sens des z, en prenant

$$\varphi = \Phi(x, y) \cos(n\Omega t - \gamma z).$$

Pourvu que l'on ait

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \gamma^2 \Phi = - n^2 \Phi,$$

ou

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = (\gamma^2 - n^2) \Phi,$$

avec les conditions aux parois $\frac{\partial \Phi}{\partial \nu} = 0$, ν étant la normale à la paroi.

La longueur d'onde est $\frac{2\pi}{\gamma}$, la période $\frac{2\pi}{n\Omega}$.

Les *nœuds* et les *ventres* se propagent avec la vitesse $\frac{\lambda}{T} = \frac{n\Omega}{\gamma} = V_1$.

L'*amplitude* se propage (Gouy, Rayleigh) avec la vitesse $\frac{\partial(n\Omega)}{\partial(\gamma)} = V_2$.

Exemple. — *Tuyau rectangulaire,* $2a$, $2b$:

1° Onde uniforme

$$\Phi = A, \qquad \gamma = \pm n,$$

c'est le cas ordinaire, et la vitesse de propagation est normale.

2° Ondes non uniformes. Ces ondes sont de quatre types différents, caractérisés par la forme de la fonction Φ :

$$\gamma^2 = n^2 - \alpha^2 - \beta^2.$$

$$\Phi_1 = \sin \alpha x \sin \beta y, \qquad \alpha = (2k+1)\frac{\pi}{2a}, \qquad \beta = \frac{2k'+1}{2}\frac{\pi}{b},$$

$$\Phi_2 = \sin \alpha x \cos \beta y, \qquad \alpha = (2k+1)\frac{\pi}{2a}, \qquad \beta = k'\frac{\pi}{b},$$

$$\Phi_3 = \cos \alpha x \sin \beta y, \qquad \alpha = \frac{k\pi}{a}, \qquad \beta = \frac{2k'+1}{2}\frac{\pi}{b},$$

$$\Phi_4 = \cos \alpha x \cos \beta y, \qquad \alpha = \frac{k\pi}{a}, \qquad \beta = k'\frac{\pi}{b}.$$

Les valeurs de α et β sont données pour chaque type par la condition que la vitesse normale aux parois latérales soit nulle, les nombres entiers k et k' étant arbitraires.

Digitized by Google

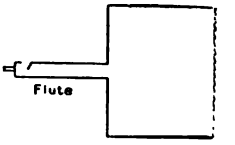
Pour les deux premiers types, le plan de symétrie $x = 0$ est un plan de pression invariable et de vitesse maximum, ainsi que les plans $x = \pm 2na:(2k+1)$. Pour les deux derniers types, la pression est invariable et la vitesse maximum dans les plans $x = \pm(2n+1)a:2k$. Les types 1, 3 sont, dans la direction Oy, analogues aux types 1, 2, dans la direction Ox; les types 2, 4 aux types 3, 4.

La solution complète est donnée par une série de Fourier doublement infinie, comprenant des solutions des quatre types, avec toutes les valeurs de k et k', ci-dessous définies; les coefficients de tous les termes sont déterminés par la distribution des vitesses au fond du tuyau, en exprimant que la vitesse suivant la direction z, par exemple

$$\left.\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right|_0 = -\cos n\Omega t \sum\sum(\gamma_1\Phi_1 + \ldots),$$

est maximum, très grande à l'orifice de l'instrument sonore, et nulle sur le reste du fond du tuyau.

Fig. 1.



Il est clair que tous les termes de la série interviendront, non seulement ceux qui donnent l'onde uniforme (Φ_4, $k = k' = 0$), mais aussi les autres. Lorsque l'orifice de l'instrument sonore est au centre du fond, les solutions du type 1 sont évidemment les seules importantes.

$$\Phi_1 = \cos(n\Omega t - \gamma z)\sin(2k+1)\frac{\pi x}{2a}\sin(2k'+1)\frac{\pi y}{2b},$$

$$\gamma^2 = n^2 - \frac{\pi^2}{4}\left[\frac{(2k+1)^2}{a^2} + \frac{(2k'+1)^2}{b^2}\right], \qquad \gamma\, d\gamma = n\, dn.$$

Si k et k' sont trop grands, — et ces valeurs trop grandes peuvent être zéro, — γ est imaginaire; l'onde ne se propage pas dans le sens Oz, elle s'amortit sur place. Malgré l'infinité de valeurs possibles de k et k', le nombre des trains d'onde capables de se propager indépendamment est limité. Continuons la discussion pour le terme ordinairement le plus important après l'onde uniforme, $k = k' = 0$:

$$V_1 = \frac{n\Omega}{\gamma} = \Omega\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\pi^2}{4n^2}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)}},$$

$$V_2 = \Omega\frac{dn}{d\gamma} = \Omega\sqrt{1 - \frac{\pi^2}{4n^2}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)}:$$

Digitized by Google

1° La propagation de ces ondes est impossible pour les sons très graves

$$n^2 > \frac{\pi^2}{4}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right).$$

2° Pour les sons aigus, l'*amplitude* se propage, avec une vitesse *nulle* pour $n^2 = \frac{\pi^2}{4}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)$, croissante jusqu'à Ω pour les sons très aigus ($n = 0$).

La longueur d'onde l du son étant définie par la relation

$$n^2 = \frac{4\pi^2}{T^2\Omega^2} = \frac{4\pi^2}{l^2},$$

la condition de formation de l'onde Φ_1 est pour un tuyau rectangulaire

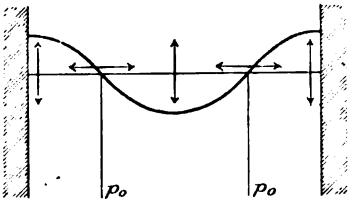
$$\frac{1}{l^2} > \frac{1}{4}\left(\frac{1}{4a^2} + \frac{1}{4b^2}\right),$$

et pour un tuyau carré

$$l < 2a\sqrt{2} = 1,41\,a.$$

Le terme suivant Φ_4, $k = k' = 1$, est encore plus dispersé. Il n'apparaît que pour $l < \frac{l_0}{2}$ et a cela d'intéressant que les deux surfaces $x = \pm\frac{a}{2}$, $y = \pm\frac{b}{2}$ sont deux surfaces de vitesse longitudinale nulle, de pression constante, mais de vitesse tangentielle maxima (p_0, *fig.* 2).

Fig. 2.



J'ai recherché ces surfaces expérimentalement dans un gros tuyau carré en bois de 62^{cm} de côté et de 4^{m} de longueur environ en déplaçant dans la section droite l'extrémité d'un tube de verre qui aboutit à l'oreille. En prenant comme source une flûte cylindrique de 12^{cm} de longueur sur moins de 4^{cm} de diamètre $\left(\frac{l}{2} = 19^{cm}\right)$, ces surfaces ont été facilement mises en évidence par un minimum d'intensité du son; la limite théorique était $l = \frac{l_0}{2} = 50^{cm}$. J'ai montré ces expériences dans une leçon au Collège de France en mars 1897.

Tuyau cylindrique. — La théorie s'établit de même pour un tuyau

Digitized by Google

cylindrique en employant les fonctions de Bessel au lieu des sinus et cosinus [1]; avec un rayon r, la limite est voisine de $1,65r$ pour le train d'ondes non uniforme, le plus important.

Résultats de la théorie. — Quelle que soit la section d'un tuyau cylindrique, lorsqu'un son *simple* suffisamment aigu n'est pas émis d'une manière uniforme dans toute la section droite, son intensité se divise en un nombre fini de parts, se propageant, l'une comme onde plane uniforme, les autres comme ondes planes à amplitude périodique, chacune douée de sa vitesse propre. Si la durée d'émission du son est courte, après un parcours suffisant, les trains d'onde de chaque forme se sépareront partiellement ou totalement. Un son *simple,* émis une seule fois, sera donc entendu une ou plusieurs fois, selon son degré d'acuité.

Un son complexe sera entendu une première fois en entier, avec prédominance du son fondamental et des sons les plus graves; les sons aigus arriveront une seconde fois, en commençant par le plus aigu; les sons très aigus pourront même arriver deux ou trois fois.

Observations d'Argenteuil. — Pour un diamètre de 3^m, comme dans les expériences d'Argenteuil, la longueur d'onde limite théorique est $2^m,48$. Dans ces expériences, le son limite (*Soc. Phys.*, p. 215) était évidemment peu inférieur à mi_2.

La vitesse théorique de transport de l'intensité, V_2, est

$$V_2 = \Omega\sqrt{1 - \frac{l^2}{l_0^2}}, \qquad l_0 = 2,48;$$

l_0 est la longueur d'onde limite, l la longueur étudiée.

Tuyau cylindrique : 3^m diamètre

l.....	$2^m,48$	$1^m,75$	$1^m,31$	$0^m,66$	$0^m,33$	$0^m,16$
$\frac{V_2}{\Omega}$.....	0	0,68	0,84	0,96	0,99	0,9975
Période...	$ut_{\#2}$	sol_2	ut_3	ut_4	ut_5	ut_6

ce qui donne bien l'ordre de succession des sons supérieurs observés, après que le son tout entier (et non le son le plus grave seul) a marché avec la vitesse Ω.

Ainsi s'explique très simplement par les propriétés des ondes planes non uniformes dans les gaz parfaits le singulier phénomène observé par M. Violle.

J'ajouterai sans le développer ici, que la même théorie explique l'allongement énorme de l'onde due à un coup de pistolet.

---

[1] Le développement en série correspondant se trouve, en particulier, dans le second Volume de la *Theory of Sound,* de Lord Rayleigh.

Digitized by Google

LES ACTIONS HYDRODYNAMIQUES A DISTANCE

D'APRÈS

LA THÉORIE DE C.-A. BJERKNES,

PAR V. BJERKNES,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE STOCKHOLM.

Dans les leçons que professa Lejeune-Dirichlet pendant le semestre d'hiver 1855-1856 à l'Université de Gœttingue, l'illustre géomètre exposa, comme un exemple de l'intégration des équations aux dérivées partielles, le problème d'une sphère en repos dans un courant d'un fluide incompressible et sans friction. La solution conduit à ce résultat, au premier abord très surprenant, qu'une sphère libre peut rester indéfiniment en repos, sans être entraînée, si le courant est à vitesse uniforme. Inversement, on conclut facilement que la sphère ne subira pas de résistance, si elle se meut à vitesse uniforme, en ligne droite, dans un fluide originairement en repos.

Ce résultat de Lejeune-Dirichlet, si singulièrement en contradiction avec nos expériences journalières relatives aux fluides naturels, fit une profonde impression sur un de ses élèves, le Norvégien C.-A. Bjerknes, aujourd'hui professeur de Mathématiques à l'Université de Christiania. La lecture d'Euler lui avait déjà inspiré des idées en opposition avec la doctrine des actions à distance, doctrine alors presque universellement adoptée, et soutenue surtout à Gœttingue d'une manière brillante par l'illustre Wilhelm Weber. Dès lors, il parut à Bjerknes que le résultat de Lejeune-Dirichlet avait une importance fondamentale pour faire comprendre la possibilité d'éviter les actions à distance, et les

Digitized by Google

expliquer à l'aide d'un milieu matériel remplissant l'espace. En effet, l'ancienne objection des Newtoniens contre les Cartésiens, qu'un tel milieu devait gêner le mouvement, se trouvait être réfutée par le résultat de Dirichlet, qui moutrait que le premier axiome de la Mécanique, celui de l'inertie, peut subsister avec la même rigueur, que l'espace soit rempli ou non.

Cette réflexion conduisait à une autre : Si, dans le fluide, il se trouve plusieurs sphères, notre instinct mécanique nous fait pressentir qu'elles ne peuvent se mouvoir indépendamment les unes des autres. Il est nécessaire que chaque sphère, en raison de son existence et de ses mouvements, exerce une influence sur les mouvements des autres sphères. Alors un observateur à perceptions limitées, qui ne connaîtrait pas l'existence du fluide, croirait voir des actions s'exerçant à distance entre les sphères. C.-A. Bjerknes fut amené ainsi à chercher l'expression mathématique de ces actions apparentes à distance, dans le but de discuter leurs propriétés générales, et de les comparer avec les actions à distance que l'on observe dans la nature.

C.-A. Bjerknes n'a jamais rédigé lui-même en vue d'une publication l'ensemble des résultats auxquels il est arrivé par l'étude du problème que nous venons d'indiquer. L'auteur du présent travail, fils et collaborateur de plusieurs années de C.-A. Bjerknes, a entrepris cette publication et aura l'honneur de rendre compte, dans les pages qui suivent, des idées directrices et des principaux résultats contenus dans le premier Volume, qu'il vient de publier (1).

Il est bien connu que les recherches en question ont conduit à la découverte d'analogies très remarquables avec les phénomènes de l'électricité statique ou du magnétisme, analogies qu'on a mises aussi en évidence par des expériences. L'étude approfondie de ces analogies est, en quelque sorte, le but final de mon travail. Mais pour montrer, en même temps, qu'il s'agit ici de vérités d'une nature profonde, et non pas de constructions artificielles, j'ai voulu traiter le problème à un point de vue purement mécanique. Il

(1) V. Bjerknes, *Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte nach C.-A. Bjerknes's Theorie*, t. Ier, Leipzig. 1900.

Digitized by Google

apparaît, en effet, qu'une telle discussion, guidée par des idées entièrement dynamiques, conduit, par la logique même des choses, à la démonstration complète de cette analogie.

En même temps, ce mode d'exposition a l'avantage de mettre en lumière les relations de ces recherches hydrodynamiques avec différentes recherches modernes relatives à la possibilité de ramener les phénomènes de la Physique en général, à des phénomènes mécaniques. J'ai en vue ici surtout l'œuvre posthume de Hertz, où le célèbre physicien nous a donné une Mécanique qui, débarrassée de la notion de l'action à distance, se prêtera mieux que la Mécanique ancienne aux besoins de la Physique moderne.

Sans abandonner le mode d'exposition purement mécanique, que nous venons d'indiquer, nous pouvons cependant, pour des raisons pratiques, nous servir des notions bien connues de l'Électricité et du Magnétisme, lorsque l'exposé peut ainsi être abrégé.

La détermination de l'expression analytique des forces qui paraissent agir à distance entre des sphères se mouvant dans un fluide, implique nécessairement la solution de plusieurs problèmes préliminaires. En procédant suivant les méthodes les plus directes, il faut résoudre d'abord un problème de Cinématique, consistant à déterminer le mouvement dans le fluide, quand les sphères possèdent un mouvement donné quelconque. Si, après avoir résolu ce problème, on détermine la force que subit une seule sphère, plongée dans un courant donné quelconque, on possédera évidemment la base de la discussion des actions hydrodynamiques à distance. Pour trouver l'expression d'une telle action à distance, il suffira évidemment de déterminer le courant donné de manière qu'il représente le courant dû à l'existence et au mouvement des sphères séparées l'une de l'autre.

I. — Étude cinématique des champs de courant hydrodynamiques.

Sphères infinitésimales de volume variable. — On conçoit qu'une sphère de volume variable, mais dont le centre se trouve en repos, produise dans le fluide incompressible un mouvement purement radial, dont l'intensité décroît en raison inverse du carré de la distance. Soient E le volume de la sphère, E′ la dérivée de ce volume par rapport au temps, et r la distance du centre a, b, c de

Digitized by Google

la sphère au point géométrique quelconque x, y, z dans le fluide

$$(1) \qquad r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}.$$

On trouvera donc comme expression de la vitesse radiale dans le champ entourant la sphère

$$(2) \qquad \frac{E'}{4\pi r^2}.$$

Dans cette expression, le numérateur est simplement la *vitesse d'expansion* de la sphère, ce mot pris dans un sens algébrique, une vitesse de contraction étant une vitesse d'expansion négative, et le dénominateur est l'aire de la surface sphérique, qui représente, à la distance r, la section transversale du courant radial.

Les composantes des vitesses dans ce champ radial sont les dérivées *positives,* prises par rapport aux coordonnées x, y, z, du potentiel des vitesses :

$$(3) \qquad \varphi = -\frac{E'}{4\pi r}.$$

Le champ sera identique au champ électrique ou magnétique dû à une masse proportionnelle à E'.

S'il existe dans le fluide un nombre quelconque de telles sphères, et si l'on suppose leurs rayons infiniment petits par rapport à leurs distances réciproques, on se convaincra facilement que le champ résultant doit être donné par une simple superposition. Le potentiel des vitesses de ce champ sera

$$(4) \qquad \varphi = -\sum \frac{E'}{4\pi r},$$

où chaque terme représente le courant radial dû à une seule sphère. On peut toujours décrire le champ en le comparant au champ électrique ou magnétique dû à un système de masses proportionnelles aux valeurs instantanées E'_1, E'_2, E'_3, ..., des vitesses d'expansion des sphères.

Ces vitesses étant des fonctions du temps, on aura, en général, des champs variant d'un instant à l'autre. Il existe cependant un cas particulier remarquable où ces changements se rapportent à l'intensité seule du mouvement, tandis que la configuration géométrique du champ reste invariable; c'est le cas où le volume E

Digitized by Google

de chaque sphère oscille périodiquement autour d'une valeur moyenne constante E_0, de manière que, pour toutes les sphères, les différences $E - E_0$ sont proportionnelles à une même fonction périodique du temps, les facteurs de proportionnalité pouvant d'ailleurs être positifs ou négatifs. Nous dirons que les sphères possèdent alors des *pulsations synchrones*. En s'occupant, dans ce cas, seulement de la distribution géométrique du mouvement et de son intensité moyenne, on peut se servir encore de la formule (4), seulement avec la différence que voici dans son interprétation : on entend par E' non plus la vitesse d'expansion elle-même, mais sa *moyenne quadratique* f_m définie, pour la fonction périodique $f(t)$ de période τ, par la formule

$$f_m^2 = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau [f(t)]^2\,dt, \tag{5}$$

et affectée du signe que possède $f(t)$ à un instant t_0 choisi arbitrairement, avec la seule restriction d'être commun pour toutes les quantités dont on prend la moyenne.

Les moyennes ainsi définies des vitesses d'expansion ou les *intensités de pulsation* des sphères sont donc des grandeurs indépendantes du temps et affectées des signes + ou —, de telle sorte qu'elles sont tout à fait comparables aux masses électriques ou magnétiques; on voit facilement qu'elles correspondent à des masses de même signe si les sphères considérées se dilatent en même temps et se contractent en même temps, et à des masses de signes contraires, si l'une des sphères se dilate tandis que l'autre se contracte.

Sphère de volume constant animée d'une vitesse de translation. — Du potentiel des vitesses (4) on peut déduire une série d'autres, en procédant exactement comme dans le magnétisme. Considérons en particulier deux sphères douées de vitesses d'expansion égales, mais de signes contraires, et soient a, b, c et a_1, b_1, c_1, les coordonnées de leurs centres. Nous désignerons alors les produits

$$F' = E'(a - a_1), \qquad G' = E'(b - b_1), \qquad H' = E'(c - c_1), \tag{6}$$

comme les composantes du *moment d'action* de ce couple de

Digitized by Google

sphères. Nous désignerons, de plus, par S′ la résultante du moment d'action, et ses cosinus directeurs par l, m, n et nous différentierons par rapport à un axe s en écrivant

$$(7) \qquad \frac{\partial}{\partial s} = l\frac{\partial}{\partial a} + m\frac{\partial}{\partial b} + n\frac{\partial}{\partial c}.$$

Cela posé, on peut partir du potentiel des deux sphères donné par la formule (4), et diriger le point a_1, b_1, c_1 vers le point a, b, c tout en conservant constant le moment d'action du couple de sphères. On trouvera alors, à la limite, par analogie avec le magnétisme, comme expression du potentiel du couple de sphères

$$(8) \qquad \varphi = -S'\frac{\partial}{\partial s}\frac{1}{4\pi r},$$

et le champ hydrodynamique correspondant est complètement analogue au champ d'un aimant élémentaire avec un moment magnétique proportionnel à S′.

Ce résultat trouvé, on peut considérer une sphère de volume constant E, animée d'une vitesse de translation. Dans ce cas les coordonnées a, b, c du centre de la sphère sont des fonctions du temps, et leurs dérivées a', b', c' représentent les composantes de la vitesse. On démontre alors, sans difficulté, que le potentiel du champ hydrodynamique peut être mis sous la forme (8), si l'on donne à F′, G′, H′ les valeurs

$$(9) \qquad F' = \frac{3}{2}a'E, \qquad G' = \frac{3}{2}b'E, \qquad H' = \frac{3}{2}c'E.$$

Nous désignerons un vecteur S′, dont les composantes sont définies par les relations (9), comme le *moment d'action de la sphère.*

Solution, en première approximation, du problème général. — On peut ensuite, par une simple superposition, former le potentiel d'une sphère qui est animée à la fois d'un mouvement d'expansion et de translation : le potentiel sera la somme des potentiels (3) et (8). En formant ensuite une somme où chaque terme est le potentiel ainsi trouvé d'une sphère qui possède ce mouvement composé d'expansion et de translation, on arrive, en première approximation, au potentiel d'un système quelconque de

Digitized by Google

sphères, dont chacune a ce mouvement composé. L'expression peut être considérée comme exacte dans le cas limite, où les rayons des sphères sont infiniment petits comparés à leurs distances centrales.

Il ressort immédiatement du développement précédent, qu'on peut considérer le potentiel ainsi trouvé comme contenu implicitement dans l'expression (4). Nous conclurons en disant que le mouvement des sphères consiste en des vibrations synchrones, si le système équivalent de sphères pulsantes possède des pulsations synchrones. Le champ possédera alors une configuration géométrique invariable, et c'est l'intensité seule qui varie d'une manière périodique. Si, dans ce cas, on se borne à considérer la distribution géométrique du mouvement et son intensité moyenne, on peut se servir encore de la même expression du potentiel, à la condition d'interpréter les paramètres E', F', G', H' comme des moyennes quadratiques, munies des signes $+$ ou $-$ suivant la règle donnée précédemment.

Analyse d'un courant liquide quelconque qui dépend d'un potentiel. — La solution approchée, que nous venons de donner de notre problème cinématique, suffit s'il s'agit seulement d'avoir un aperçu général des champs hydrodynamiques en question. Mais elle ne possède pas encore assez d'exactitude pour servir de base au calcul des actions à distance entre les sphères. En effet, l'action à distance, que subit une sphère 1 de la part d'une sphère distante 2, dépend du courant que produit la sphère 2 dans le voisinage de 1, tandis que l'erreur commise dans la précédente solution consiste précisément en ce que nous avons négligé, dans le voisinage de la sphère 1, le courant qu'y produit la sphère 2, comparé au courant qu'y produit la sphère 1 elle-même. Pour arriver à une solution plus approchée il faut donc prendre en considération le fait que chaque sphère se meut dans le courant dû à l'existence et aux mouvements des autres sphères.

Le potentiel des vitesses φ d'un courant donné quelconque peut toujours être développé, au voisinage d'un point quelconque a, b, c, suivant la série de Taylor

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \ldots \tag{10}$$

Digitized by Google

Ici le terme d'ordre zéro est une constante qui ne représente pas de mouvement. Le terme du premier ordre est une expression linéaire

$$(11) \qquad \varphi_1 = \alpha'(x-a) + \beta'(y-b) + \gamma'(z-c),$$

où α', β', γ' sont les dérivées du premier ordre du potentiel φ au point a, b, c. Ce potentiel partiel représente un simple mouvement de *translation,* avec la vitesse α', β', γ'. Les lignes de courant de ce champ de translation sont des droites parallèles entre elles.

Le terme du second ordre dans le développement (10) est de la forme

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_2 = {} & \tfrac{1}{2}\alpha'_\alpha(x-a)^2 + \tfrac{1}{2}\beta'_\beta(y-b)^2 + \tfrac{1}{2}\gamma'_\gamma(z-c)^2 \\ & + \beta'_\gamma(y-b)(z-c) + \gamma'_\alpha(z-c)(x-a) + \alpha'_\beta(x-a)(y-b), \end{aligned} \right.$$

où α'_α, β'_β, γ'_γ; β'_γ, γ'_α, α'_β, sont les dérivées secondes du potentiel φ au point a, b, c. Par raison de symétrie, nous nous servirons aussi des symboles γ'_β, α'_γ, β'_α, et il faut se souvenir alors qu'on a identiquement

$$(12') \qquad \gamma'_\beta = \beta'_\gamma, \qquad \alpha'_\gamma = \gamma'_\alpha, \qquad \beta'_\alpha = \alpha'_\beta.$$

Le champ (12) représente le mouvement le plus simple qui se rattache à un changement de forme des masses fluides; nous l'appellerons le *champ de déformation,* et les coefficients α'_α, α'_β, α'_γ, β'_α, ..., les *vitesses de déformation.* Les lignes de courant de ce champ sont des courbes gauches de nature hyperbolique, dont le point a, b, c est le centre.

En superposant le champ de translation et le champ de déformation, on arrive à un champ dont les lignes de courant paraissent, dans une région limitée dans le voisinage du point a, b, c, sensiblement identiques aux lignes de courant du champ donné (10).

Mouvement d'une sphère dans un courant quelconque; méthode d'approximations successives. — Si, dans un courant donné quelconque (10), on introduit une sphère qui se trouve en repos, le courant est nécessairement modifié. On peut s'imaginer le courant résultant comme dû à la superposition de deux courants partiels : le courant *incident* (10), et un courant dû à l'exis-

Digitized by Google

tence de la sphère, et qu'on peut appeler le courant *réfléchi* ou le courant de *réaction*. Pour en citer un exemple : si le courant incident est un simple courant de translation (11), le courant de réaction sera de la forme (8), la vitesse a', b', c' qui y figure implicitement en vertu des relations (9) étant égale à la vitesse α', β', γ', changée de signe, du courant incident. Si maintenant la sphère, au lieu d'être en repos, possède un mouvement de translation, on trouvera encore la solution par une simple superposition des courants (11) et (8); il suffit, en effet, de donner au moment d'action qui figure en (8) la valeur

$$(13) \quad F' = \tfrac{3}{2}(a' - \alpha')E, \qquad G' = \tfrac{3}{2}(b' - \beta')E, \qquad H' = \tfrac{3}{2}(c' - \gamma')E.$$

Ces formules comprennent évidemment, comme cas particulier, les formules (9), la vitesse relative de la sphère $a' - \alpha'$, $b' - \beta'$, $c' - \gamma'$ se réduisant à la vitesse absolue a', b', c' quand le courant incident n'existe pas.

La résolution du problème du mouvement d'une sphère dans un courant incident quelconque (10) n'offre pas de difficulté. Mais il n'est pas nécessaire d'écrire ici l'expression du potentiel qui contient la solution, les considérations qui précèdent ayant déjà conduit à la définition des paramètres cinématiques dont nous avons besoin pour expliquer les résultats dynamiques.

Le problème du mouvement d'une sphère dans un courant incident quelconque étant résolu, on peut, à l'aide d'une méthode d'approximations successives, former l'expression du potentiel des vitesses dans le cas où un système quelconque de sphères se meut dans le liquide. Mais, par la même raison, il n'est pas nécessaire d'entrer dans les détails. Faisons remarquer seulement que même ce potentiel des vitesses peut être considéré comme contenu implicitement dans la formule (4), et, par conséquent, nous n'avons rien à ajouter relativement à la définition de l'état de mouvement consistant en vibrations synchrones.

II. — Influence de la pression du fluide sur le mouvement d'une sphère.

Expression de la force agissant sur une sphère. — Le potentiel des vitesses étant donné, on peut déterminer, à l'aide

Digitized by Google

d'une formule bien connue, la valeur de la pression en un point quelconque du fluide. La pression vers un élément de surface d'une sphère donne naissance à une force élémentaire, qui est dirigée vers le centre, et, par une intégration étendue à la surface entière, on trouvera une force dont le point d'application est le centre et qui représente l'action qu'exerce le fluide sur le mouvement de la sphère. Le calcul s'effectue sans difficulté dans le cas d'une sphère qui se meut dans un courant incident quelconque; il est donné par un développement de l'expression (10). L'intérêt physique étant toujours la discussion des forces d'une intensité prépondérante, nous pouvons nous borner à la considération des forces dues aux termes écrits explicitement dans le développement (10). L'expression de la force que nous discuterons sera donc exacte dans le cas où le courant incident se réduira rigoureusement à un courant composé de translation et de déformation, et, dans les autres cas, seulement approchée à un degré qu'on peut facilement déterminer dans chaque cas particulier.

On peut mettre sous plusieurs formes différentes l'expression de la force à laquelle on arrive ainsi. Mais, de toutes ces formes, il n'en est qu'une se prêtant à faire ressortir l'ensemble des résultats dont nous nous occuperons dans la suite. Cette forme est caractérisée par une décomposition de la force entière en deux forces partielles, dont l'une a la forme d'une dérivée totale par rapport au temps. X, Y, Z étant les composantes de la force totale, nous écrirons donc

$$(14)\qquad X = X_i + X_e, \qquad Y = Y_i + Y_e, \qquad Z = Z_i + Z_e,$$

où les forces partielles X_i, Y_i, Z_i et X_e, Y_e, Z_e sont données par les expressions

$$(15)\qquad \left\{\begin{aligned} X_i &= -q\frac{d}{dt}\left[E\left(\frac{1}{2}a' - \frac{3}{2}\alpha'\right)\right],\\ Y_i &= -q\frac{d}{dt}\left[E\left(\frac{1}{2}b' - \frac{3}{2}\beta'\right)\right],\\ Z_i &= -q\frac{d}{dt}\left[E\left(\frac{1}{2}c' - \frac{3}{2}\gamma'\right)\right],\end{aligned}\right.$$

et

$$(16)\qquad \left\{\begin{aligned} X_e &= -q\alpha' E' - q(\alpha'_\alpha F' + \alpha'_\beta G' + \alpha'_\gamma H'),\\ Y_e &= -q\beta' E' - q(\beta'_\alpha F' + \beta'_\beta G' + \beta'_\gamma H'),\\ Z_e &= -q\gamma' E' - q(\gamma'_\alpha F' + \gamma'_\beta G' + \gamma'_\gamma H').\end{aligned}\right.$$

Digitized by Google

Ici q désigne la densité du liquide et tous les autres paramètres qui entrent dans les formules sont définis par les développements cinématiques ci-dessus.

La force électrodynamique d'induction ayant la forme d'une dérivée totale par rapport au temps, nous désignerons par analogie la force partielle (15) sous le nom de *force hydrodynamique d'induction*. Tous les termes de l'autre force partielle (16) ont la forme de produits de deux *vitesses*, ce dernier mot pris dans un sens généralisé. C'est la forme qu'ont toujours les termes dans une expression d'énergie cinétique, et l'on peut aussi exprimer cette force comme la dérivée, par rapport à un paramètre géométrique, d'une expression d'énergie. Nous l'appellerons la *force d'énergie*.

Le mouvement induit. — Supposons écrites les équations du mouvement de la sphère sous l'action de la force d'induction et d'une autre force quelconque, dans laquelle peut ainsi aussi entrer la force d'énergie hydrodynamique. A l'aide d'une intégration par rapport au temps on peut donc, grâce à la forme particulière de la force d'induction, déterminer immédiatement la vitesse qu'a produite cette force partielle depuis le commencement du mouvement, c'est-à-dire depuis un état initial où la sphère et le liquide étaient en repos. Il en résulte qu'on peut toujours, sans aucune ambiguïté, diviser la vitesse de translation de la sphère en deux parties d'une origine dynamique différente : l'une d'elles est due à l'action de la force d'induction, et l'autre à l'action combinée de la force d'énergie hydrodynamique et de la force extérieure. Cette division dépend uniquement de l'état actuel du mouvement, et non pas de l'histoire antérieure du système.

La division de la vitesse de la sphère en deux parties, la vitesse *induite* et la vitesse d'*énergie*, conduit à une conséquence remarquable relative aux champs hydrodynamiques, considérés au point de vue dynamique.

Les champs de la vitesse actuelle, dont on s'occupe dans les recherches purement cinématiques, satisfont, à la surface de séparation de la sphère et du fluide, à la condition de *continuité de la composante normale :* c'est la condition de surface que remplissent une série de vecteurs à l'aide desquels on décrit des champs élec-

Digitized by Google

triques ou magnétiques : dans le Magnétisme le vecteur qu'on appelle l'*induction,* ou suivant Hertz la *polarisation magnétique;* dans l'Électricité le vecteur qu'on appelle par analogie l'*induction* ou la *polarisation électrique,* et enfin, le vecteur que Maxwell a appelé le *déplacement électrique,* et qui ne diffère du précédent que par un facteur numérique.

Mais, comme conséquence de notre décomposition de la vitesse de la sphère, nous pouvons considérer maintenant aussi un autre champ, savoir le même que le précédent, avec cette différence qu'on ne compte pas la vitesse d'énergie à l'intérieur de la sphère. Ce champ consiste donc dans le champ de la vitesse actuelle dans le fluide, et dans le champ de la vitesse induite à l'intérieur de la sphère. Ensuite nous pouvons introduire un nouveau vecteur, en multipliant la vitesse dans le fluide par la densité q du fluide, et la vitesse induite dans la sphère par la densité Q de la sphère. Ce nouveau vecteur représente donc une quantité de mouvement, rapportée à l'unité de volume. Une quantité de mouvement étant toujours égale à l'impulsion de la force qui a produit le mouvement, on peut définir aussi ce nouveau vecteur comme l'impulsion, rapportée à l'unité de volume, qu'a subie depuis le commencement du mouvement, la particule considérée, soit du fluide, soit de la sphère, mais abstraction faite, dans ce dernier cas, de l'impulsion due à la force d'énergie, ou à la force extérieure.

Le vecteur que nous venons de considérer, et que nous appellerons l'*impulsion inductive,* a la propriété remarquable de remplir, à la surface de séparation du fluide et de la sphère, la condition de *continuité de la composante tangentielle :* c'est la condition de surface bien connue, que remplissent, dans les champs électriques ou magnétiques, le vecteur qu'on appelle la *force électrique* ou la *force magnétique.*

Les champs de vecteur en question sont complètement déterminés par les conditions de surface. On peut donc décrire les champs hydrodynamiques en les comparant à des champs électriques ou magnétiques. Il existe d'abord une analogie complète entre les champs de la vitesse actuelle et les champs de l'induction électrique ou magnétique, ou, si l'on veut, les champs du déplacement électrique, analogie d'ailleurs bien connue et souvent employée. Mais cette analogie se trouve complétée maintenant par

Digitized by Google

une analogie entre les champs de la force électrique ou magnétique et les champs du vecteur que nous avons nommé l'*impulsion inductive* dans l'Hydrodynamique.

Dans l'analogie ainsi complétée, qui existe entre les champs hydrodynamiques d'un côté et les champs électrostatiques ou électromagnétiques de l'autre, on voit aisément que la densité par laquelle il faut multiplier la vitesse pour former l'impulsion inductive correspondra à la valeur réciproque de la capacité inductive spécifique ou de la perméabilité magnétique. La densité représentant l'inertie spécifique, on peut dire que la valeur réciproque de la densité représentera la *mobilité* spécifique du milieu. C'est donc cette mobilité qui joue, dans les phénomènes hydrodynamiques, le même rôle que jouent, dans les phénomènes électriques ou magnétiques, la capacité inductive spécifique ou la perméabilité magnétique. Enfin, la vitesse d'énergie à l'intérieur de la sphère, dont on fait abstraction quand on passe du champ de la vitesse actuelle au champ de l'impulsion inductive, correspondra à la polarisation intrinsèque à l'intérieur d'un aimant permanent; on en fait abstraction exactement de la même manière quand on passe du champ d'induction au champ de force.

L'analogie de l'impulsion inductive et de la force électrique ou magnétique a été développée ici dans des conditions très restreintes, le corps qui se meut à travers le liquide conservant toujours la forme sphérique. Mais la nature de l'analogie une fois établie par l'étude de ce cas particulier, on arrivera facilement à la démontrer dans la même étendue que l'analogie de la vitesse à l'induction. Il faut naturellement employer dans ce cas des méthodes bien différentes des méthodes du calcul explicite qui s'adapte au problème dans le cas particulier des sphères.

La considération de quelques cas particuliers élucidera la nature de l'analogie considérée. S'il n'existe pas de courant incident, le champ de vitesse dû au mouvement de translation d'une sphère est identique au champ d'induction dû à un aimant permanent sphérique aimanté uniformément. Dans l'intérieur de la sphère, l'induction ainsi que la vitesse est dirigée du pôle négatif vers le pôle positif, c'est-à-dire dans le sens du mouvement. La force magnétique, au contraire, et l'impulsion inductive sont dirigées du pôle

Digitized by Google

positif vers le pôle négatif, ou dans la direction opposée à celle du mouvement. Le vecteur hydrodynamique représente, dans ce cas, l'impulsion de la force avec laquelle le fluide s'est opposé au mouvement de la sphère depuis l'état initial de repos. La vitesse d'énergie de la sphère, qui correspond à la polarisation permanente intrinsèque de l'aimant, est, dans ce cas, identique à la vitesse qu'aurait reçue la même sphère dans le vide sous l'action de la même force extérieure qui a produit le mouvement de la sphère dans le fluide.

Comme autre exemple, nous pouvons considérer le cas où la sphère ne possède pas de vitesse d'énergie ou de polarisation permanente intrinsèque; la vitesse ou l'induction à l'intérieur de la sphère est donc due exclusivement au champ extérieur environnant. Cela posé, considérons les deux cas extrêmes, dans lesquels la mobilité ou la perméabilité de la sphère est infinie ou nulle. Dans le premier cas, le champ de vitesse ainsi que le champ d'induction dans l'intérieur de la sphère atteint son intensité maximum. Mais, en même temps, le champ de force magnétique ainsi que le champ d'impulsion inductive a l'intensité nulle; la mobilité de la sphère étant infinie, une impulsion nulle suffira déjà à la production d'une vitesse finie. Dans l'autre cas limite, où la perméabilité et la mobilité de la sphère sont nulles, le champ d'induction et le champ de vitesse ont les intensités nulles. Mais la force magnétique et l'impulsion inductive à l'intérieur de la sphère possèdent, dans ce cas, leurs intensités maxima; c'est quand la sphère, à cause de son inertie infinie, reste immobile, que l'impulsion due à la pression du courant a son maximum.

En terminant ce qui concerne le mouvement induit, nous ajoutons enfin que la vitesse induite peut atteindre des valeurs quelconques, mais que les déplacements correspondants seront néanmoins, en général, très petits et même, dans des conditions qu'on peut facilement spécifier, impossibles à découvrir pour tout observateur qui ne possède que des facultés restreintes d'observation. On le voit immédiatement dans le cas particulier des vibrations synchrones : les expressions sous le signe $\frac{d}{dt}$ dans les formules (15) étant alors des fonctions périodiques du temps, la force d'induction sera aussi périodique, avec la valeur moyenne nulle dans chaque période. Le mouvement induit sera donc aussi périodique

Digitized by Google

et, par conséquent, inobservable, s'il s'agit de périodes et d'amplitudes infinitésimales.

La force d'énergie. — La seule force hydrodynamique capable de produire des mouvements qui se manifestent par des déplacements d'une grandeur quelconque, sera par conséquent la force d'énergie. En effet, dans le cas des vibrations synchrones, où les paramètres E', F', G', H', α', β', γ', α'_α, α'_β, ... (16) sont proportionnels à une même fonction périodique du temps, les facteurs de proportionnalité étant positifs ou négatifs, la force d'énergie sera proportionnelle au carré de cette fonction périodique, et gardera par conséquent un signe invariable. On vérifie d'ailleurs facilement que la valeur moyenne de la force s'exprime, dans ce cas encore, à l'aide des formules (16), à la condition d'envisager E', F', G', H', α', β', γ', α'_α, α'_β, ... comme les moyennes quadratiques, munies de signes suivant la règle déjà plusieurs fois employée.

La force d'énergie se décompose immédiatement en deux forces partielles, dont l'une dépend du mouvement d'expansion, et l'autre du mouvement de translation de la sphère. La première a comme composante suivant l'axe des abscisses

$$X = -q\alpha' E'. \tag{17}$$

Cette force est donc proportionnelle au produit de la vitesse du courant d'incidence par la vitesse d'expansion de la sphère qui sera poussée dans le sens du courant si elle se contracte, et contre le courant si elle se dilate. La seconde force partielle a comme composante suivant l'axe des abscisses

$$X = -q(\alpha'_\alpha F' + \alpha'_\beta G' + \alpha'_\gamma H'). \tag{18}$$

En revenant aux formules (13) on voit que cette force dépend, d'une part, de la vitesse de translation de la sphère, considérée relativement au courant d'incidence, d'autre part, du courant de déformation contenu dans le courant d'incidence. Une analyse de l'expression (18) et des composantes des vitesses dans le champ de déformation (12) conduit à la règle suivante relative à la direction de la force : La sphère est poussée dans la direction où croît le plus rapidement, dans le courant d'incidence, la composante

Digitized by Google

des vitesses dirigée contre la vitesse de la sphère. La sphère paraît, pour ainsi dire, chercher le contre-courant le plus fort possible.

Actions tournantes. — Le point d'application des forces que nous considérerons est toujours le centre de la sphère. Il paraît donc, au premier moment, impossible que ces forces engendrent des couples produisant des mouvements de rotation. Aussi une rotation de la sphère ne se produira jamais comme un phénomène primaire. Mais les forces que nous avons considérées peuvent tourner l'axe des oscillations de la sphère, et s'il existe une liaison invariable entre celle-ci et son axe d'oscillation, la sphère elle-même sera actionnée par un couple dont on peut calculer les composantes suivant les axes. Désignant ces composantes par L, M, N, on trouve

$$(19)\qquad \begin{cases} L = -q(\gamma' G' - \beta' H'), \\ M = -q(\alpha' H' - \gamma' F'), \\ N = -q(\beta' F' - \alpha' G'). \end{cases}$$

Ce couple est donc proportionnel au moment d'action de la sphère, à la vitesse dans le courant incident, et au sinus de l'angle compris entre ces deux vecteurs. Le sens de la rotation est donné par la même règle que celle que nous avons énoncée pour le mouvement de translation : la sphère tournera de manière à s'avancer vers le contre-courant le plus fort. Si l'on ne s'occupe que de la valeur moyenne du couple dans le cas des oscillations synchrones on peut comme toujours employer les mêmes formules et interpréter simplement F', G', H', α', β', γ', comme les moyennes quadratiques.

Force d'énergie permanente et temporaire. — En discutant la force d'énergie nous avons toujours considéré jusqu'ici le moment d'action totale F', G', H'. Mais ce vecteur dépend, comme le montrent les formules (13), en partie de la vitesse a', b', c' de la sphère elle-même, et en partie de la vitesse α', β', γ' du courant d'incidence. En même temps la vitesse a', b' c' de la sphère est composée de deux parties, dont l'une est induite dans la sphère par le courant incident, tandis que l'autre en est indépendante. On peut donc décomposer le moment d'action en deux parties, dont l'une dépend du courant d'incidence et l'autre en est indépendante.

Digitized by Google

Nous appellerons la seconde partie le moment d'action *permanent,* la première le moment d'action *temporaire.* Cette décomposition a immédiatement comme conséquence une décomposition de la force d'énergie en deux parties, la *force permanente* et la *force temporaire* dont les propriétés sont bien différentes. Chacune de ces forces peut s'exprimer d'ailleurs par une fonction des forces dont l'expression est très simple.

Dans le cas où il n'existe pas de force permanente, c'est-à-dire quand la sphère ne possède pas d'autre vitesse que la vitesse induite par le courant d'incidence, la règle générale relative à la direction de la force, que nous avons énoncée ci-dessus, se transforme dans la suivante : Une sphère de densité plus grande que le fluide se déplace dans la direction du plus grand accroissement de l'énergie du courant d'incidence, et une sphère de densité plus faible dans le sens contraire.

III. — Actions hydrodynamiques à distance.

Force locale et force à distance. — La discussion des actions réciproques d'une sphère et du fluide environnant étant achevée, on aborde facilement l'étude des actions apparentes à distance, en faisant la supposition que le courant d'incidence, dans lequel se trouve la sphère considérée, est le courant dû à l'existence et au mouvement des autres sphères. Tous les termes qui, dans l'expression (14) de la force, dépendent du mouvement dans le courant d'incidence, appartiendront donc à la force apparente à distance, tandis que les termes qui en sont indépendants définiront une force locale. Or, c'est seulement la force d'induction (15) qui contient des termes des deux catégories : Cette force se décomposera donc dans la *force d'induction locale,* dont la première composante est

$$X_{il} = -\frac{1}{2} q \frac{d}{dt}(E\alpha'), \tag{20}$$

et la *force d'induction à distance,* dont la première composante est

$$X_{id} = \frac{3}{2} q \frac{d}{dt}(E\alpha'). \tag{21}$$

Digitized by Google

Cette dernière force et la force d'énergie (16) constitueront donc ensemble la force totale à distance.

Si l'on considère les forces hydrodynamiques, on peut faire abstraction de l'existence du fluide, et traiter le problème du mouvement des sphères comme celui du mouvement d'un système de points matériels dans le vide, ces points étant soumis aux actions de forces dont on connaît l'expression analytique. On peut se demander alors si un observateur qui étudierait expérimentalement la dynamique de ce système, mais qui ne connaîtrait pas l'existence du fluide, serait conduit à ce résultat, que tout se passe en concordance avec les principes de la Mécanique rationnelle, tels qu'ils ont été formulés par Galilée et Newton.

Or il paraît exister une contradiction dès l'origine, la Mécanique rationnelle ne connaissant pas de force locale, mais seulement des forces réciproques entre des points matériels. Mais la contradiction disparaît dès qu'on regarde de plus près l'influence de la force locale sur le mouvement. Car en écrivant les équations de mouvement d'une sphère, on voit aisément que l'effet de cette force se réduit à une augmentation apparente de l'inertie de la sphère. Dans le cas d'une sphère pulsante, cette inertie apparente sera, il est vrai, variable périodiquement; mais l'inertie moyenne restera constante et, si les pulsations ont une période assez rapide, on n'observera que l'inertie moyenne. Donc notre observateur trouvera le premier principe de la Mécanique, le principe de l'inertie, rigoureusement satisfait : c'est le résultat de Lejeune-Dirichlet sous une forme généralisée.

Forces à distance des ordres inférieurs et des ordres supérieurs. — Passant maintenant aux forces à distance, nous conservons, d'une part, la division en forces d'induction et forces d'énergie, et, d'autre part, la division des forces d'énergie en des forces permanentes et temporaires. On a une action de nature permanente entre deux sphères, si elles possèdent toutes deux des pulsations ou des oscillations permanentes, c'est-à-dire indépendantes du mouvement dans le courant d'incidence. L'action est de nature temporaire si l'une des deux sphères ne possède que des oscillations induites par le courant d'incidence, oscillations qui

Digitized by Google

ont leur origine dans les pulsations ou les oscillations permanentes des autres corps.

Les forces permanentes et temporaires se distinguent les unes des autres aussi par leurs ordres de grandeur, les forces permanentes décroissant en raison inverse des seconde, troisième et quatrième puissances des distances, tandis que les forces temporaires décroissent en raison inverse des puissances de la distance, égales ou supérieures à la cinquième.

A cause de cette différence dans l'ordre de grandeur des forces, il convient de discuter d'abord les forces des ordres inférieurs, savoir les forces d'induction à distance et les forces d'énergie permanentes : un observateur qui ne possède que des facultés restreintes de mesure des forces serait conduit à découvrir et à étudier ces forces, sans encore soupçonner l'existence des forces supérieures.

Dans ce degré inférieur d'exactitude, la différence entre le moment d'action total et le moment d'action permanent sera insensible. Nous pouvons donc, dans la discussion, considérer les moments d'action qui entrent dans les expressions des forces comme permanents, c'est-à-dire indépendants du courant d'incidence, et ainsi indépendants aussi des coordonnées des sphères distantes qui produisent ce courant.

Superposition indépendante des forces inférieures. — Considérons maintenant la force qui agit vers une sphère, et qui émane d'un nombre quelconque n de sphères distantes. Le courant d'incidence, dans lequel se trouve la sphère considérée, est le résultat de la superposition de n courants partiels, dont chacun est le courant que produirait une seule des sphères, toutes les autres étant infiniment éloignées.

Le moment d'action de la sphère considérée étant, comme nous venons de voir, indépendant des coordonnées des autres sphères, on conclut que la force d'énergie et la force d'induction se décomposeront linéairement de la même manière que le courant d'incidence. La force qu'exercent un nombre quelconque de sphères agissant simultanément est ainsi la somme géométrique des forces partielles qu'exerce chaque sphère isolée, toutes les autres étant infiniment éloignées : c'est le principe de la superposition indé-

Digitized by Google

pendante des forces, qui se réduit au principe du parallélogramme des forces dans le cas simple de deux sphères agissantes.

Indépendance de la vitesse du point d'application. Action et réaction. — La force d'induction à distance contient implicitement la vitesse a', b', c' du centre de la sphère : on le voit en exprimant α' dans la formule (21) par le potentiel de vitesse de la sphère qui produit le courant d'incidence, et effectuant ensuite la différentiation par rapport au temps. La force d'énergie (16) dépend aussi de a', b', c', ces quantités étant contenues implicitement dans F', G', H'. La force d'induction et la force d'énergie dépendent donc toutes les deux de la vitesse du point d'application, et il paraît ainsi exister, sur un point fondamental, une contradiction avec la Mécanique de Galilée et de Newton. Mais si l'on forme la somme des deux forces partielles, on voit que la vitesse a', b', c' du point d'application disparaît. La force totale est donc indépendante de la vitesse du point d'application.

La contradiction signalée disparaît ainsi, mais seulement pour reparaître sur un point encore plus fondamental. Car la force totale dépend de la vitesse de la sphère distante, qui exerce la force, et il s'ensuit que la réaction est complètement indépendante de l'action. Mais retournant maintenant à la division de la force totale en une force d'induction et une force d'énergie, on trouvera que c'est la force d'induction seule qui est en contradiction avec le principe en question, tandis que, pour la force d'énergie, il y a égalité, avec le signe contraire, entre l'action et la réaction.

Cela étant, rappelons-nous que la force d'induction ne produit jamais de mouvements progressifs dans un sens déterminé. En poursuivant cette propriété de ladite force, on démontrera, en effet, facilement qu'il sera pratiquement impossible de produire, à l'aide de la force d'induction, des déplacements plus grands que les dimensions des sphères, et ces déplacements resteront impossibles à découvrir, si les sphères ont des dimensions moléculaires. Notre observateur restera donc incapable de constater d'autres mouvements que ceux qui sont produits par les forces d'énergie, et il sera nécessairement conduit à tirer la conclusion, que tous les mouvements du système se passent en concordance absolue

Digitized by Google

avec le principe de l'égalité de l'action et de la réaction. Comme corollaire, il suit qu'il trouve les forces indépendantes de la vitesse de translation observable, non seulement du point d'application de la force, mais aussi du corps qui exerce la force.

Conclusion générale. — Ainsi, notre observateur sera nécessairement conduit à la conclusion, que tous les principes contenus dans les trois lois de Newton relatives au mouvement sont rigoureusement remplis dans le système de sphères. Outre ces principes, on démontre aussi, même sans se servir des expressions explicites des forces, qu'ils obéissent au principe de la conservation de l'énergie. Cela posé, on peut tirer la conclusion que voici :

Imaginons un monde à construction moléculaire, consistant en un nombre quelconque de sphères immergées dans un fluide incompressible et sans friction. Ces sphères peuvent posséder des pulsations et des oscillations en vertu de leur élasticité interne, ou en vertu de liaisons extérieures, et elles peuvent être groupées d'une manière quelconque, ces groupes formant des corps. Alors les habitants d'un tel monde seraient, par l'étude des phénomènes de mouvement qu'ils pourraient observer, conduits à la conclusion qu'il existe entre les corps des actions à distance; et s'ils essayaient de construire une Science des mouvements ils seraient nécessairement conduits à la Mécanique de Galilée et de Newton, complétée par le principe de la conservation de l'énergie.

Le monde que nous avons supposé ici ne possède pas des actions à distance vraies. Toutes les actions réelles sont des actions de contact. Ce monde est donc essentiellement analogue à celui qu'a considéré Hertz dans son Œuvre posthume célèbre. Mais il subsiste entre les deux conceptions cette différence importante, que Hertz ne spécifie jamais la construction du mécanisme qu'il étudie, tandis que dans le nôtre nous avons imaginé un mécanisme dont la construction est donnée dans ses traits essentiels. Il s'ensuit que nous avons pu pousser en plusieurs points nos recherches plus loin que Hertz, avantage que nous avons gagné en renonçant à la généralité absolue à laquelle Hertz n'aurait pas pu renoncer sans abandonner le plan de son œuvre. Par cette raison, les résultats que nous avons gagnés forment, en plusieurs points, des compléments importants aux résultats de Hertz.

Digitized by Google

Ainsi les forces que considère Hertz sont toujours des forces de contact. On reconnaît immédiatement que ces forces peuvent faire naître des actions à distance apparentes, transmises par des mécanismes cachés. Mais sans spécifier la nature de ces mécanismes, on n'arrivera pas à traiter ces forces dans leur qualité de forces à distance. Pour en citer un exemple : Hertz démontre le principe de l'égalité de l'action et de la réaction seulement pour les forces de contact, et il ajoute expressément cette réserve, qu'il n'en faut pas conclure que ce principe est valable aussi pour les actions à distance transmises par les mécanismes cachés. La nécessité d'une telle réserve peut paraître fatale, si l'on se souvient que toutes les actions à distance de la nature semblent satisfaire rigoureusement à ce principe. Maintenant nos résultats hydrodynamiques, qui forment pour ainsi dire un exemple concret de la Mécanique de Hertz, montrent, d'une part, que Hertz a parfaitement raison en faisant sa réserve. Car les actions hydrodynamiques à distance sont, en général, en contradiction avec ce principe. Mais, d'autre part, ils amènent à cette conclusion positive que les écarts, par rapport à ce principe, peuvent être complètement cachés, ces écarts n'étant observables que dans le monde moléculaire, tandis que les corps, qui consistent en de grands groupements de molécules, paraissent se mouvoir en concordance absolue avec ce principe.

Action réciproque des sphères pulsantes ou synchroniquement oscillantes. — Ces propriétés générales des forces des ordres inférieurs établies, on peut discuter leurs actions dans les détails. Bornons-nous aux forces d'énergie dans le cas des vibrations synchrones, et entendons par E', E'_1, S', S'_1, les moyennes quadratiques souvent définies.

La force d'énergie entre deux sphères pulsantes synchrones est donc donnée par la formule

$$-q\frac{E'E'_1}{4\pi r^2}. \tag{22}$$

La force est proportionnelle à la densité du fluide, au produit des intensités de pulsations des deux sphères, inversement proportionnelle au carré de leur distance réciproque, et enfin attrac-

Digitized by Google

tive dans le cas des intensités de pulsations du même signe, répulsive dans le cas contraire.

Soient a, b, c, a_1, b_1, c_1 les coordonnées des centres des deux sphères ; on a

$$r^2 = (a_1 - a)^2 + (b_1 - b)^2 + (c_1 - c)^2.$$

Les composantes de la force (22) suivant les axes s'exprimeront alors par la fonction des forces

$$\psi = q \frac{E' E'_1}{4\pi r}. \tag{23}$$

Les dérivées *positives* de cette expression par rapport à a, b, c ou a_1, b_1, c_1 donnent les composantes de la force vers la première ou la seconde sphère.

L'action réciproque d'une sphère pulsante et d'une sphère oscillante s'exprime de la même manière à l'aide de la fonction des forces

$$\psi_1 = q E' S' \frac{\partial}{\partial s} \frac{1}{4\pi r}, \tag{24}$$

et l'action entre deux sphères oscillantes à l'aide de la fonction

$$\psi_2 = q S' S'_1 \frac{\partial^2}{\partial s \, \partial s_1} \frac{1}{4\pi r}, \tag{25}$$

où l'on applique (7) la différentiation par rapport à un axe.

Les dérivées *négatives* des mêmes fonctions des forces donneront les actions réciproques entre deux pôles magnétiques, entre un pôle et un aimant élémentaire et entre deux aimants élémentaires, qui ont des masses ou moments magnétiques proportionnels à E', E'_1, S', S'_1, et qui se trouvent dans un milieu dont la perméabilité magnétique est inversement proportionnelle à q ; c'est l'analogie connue inverse entre les actions réciproques des sphères pulsantes et oscillantes et des pôles magnétiques ou des aimants élémentaires. Aux masses magnétiques on peut naturellement, dans cette analogie, substituer des masses électriques, et aux moments magnétiques, les moments électriques des corps diélectriques qui possèdent une polarisation interne, comme, par exemple, les cristaux pyroélectriques.

Digitized by Google

Les forces des ordres supérieurs. — Nous avons négligé jusqu'ici les forces des ordres supérieurs, ou les forces temporaires. Nos formules fondamentales (14), (15), (16) nous permettent cependant de discuter aussi ces forces en allant jusqu'aux petites forces du sixième ordre inclusivement si les autres sphères sont pulsantes, et jusqu'aux petites forces du huitième ordre, si les autres sphères sont oscillantes. Mais l'étude des propriétés extrêmement curieuses de ces forces nous conduirait trop loin. Nous insisterons seulement sur ce fait que ces forces ne se superposent plus indépendamment les unes des autres. Elles n'entrent donc pas immédiatement dans la catégorie des forces simples qu'on considère dans la Mécanique rationnelle. On peut les réduire, il est vrai, à de telles forces simples en les traitant comme Poisson a traité les forces du magnétisme temporaire. Car, à part le signe, elles sont rigoureusement ànalogues à ces forces ou aux forces électriques correspondantes, qui dépendent des influences réciproques. Mais il est plus naturel dans ce cas d'abandonner l'idée des actions à distance, et de retourner à la considération du fluide, qui est la vraie cause des forces. On arrive alors à la règle mentionnée déjà du mouvement dans la direction du plus grand accroissement de l'énergie du champ ou dans la direction opposée; et cette règle est complètement analogue à celle qu'a trouvée Faraday pour les forces temporaires électriques ou magnétiques en abandonnant, lui aussi, l'idée de l'action à distance et introduisant l'idée d'un milieu, qui joue le même rôle que le fluide dans les phénomènes hydrodynamiques dont nous nous occupons.

Analogies avec les phénomènes électriques ou magnétiques. — Dans ce qui précède, nous nous sommes servis, à différentes occasions, des comparaisons avec des phénomènes électriques ou magnétiques, dans le but d'élucider les phénomènes hydrodynamiques dont nous nous occupons. Mais ces analogies possèdent assez d'intérêt en elles-mêmes pour mériter une recherche spéciale. Il conduirait trop loin d'entrer ici dans des détails sur cette question, dont je m'occuperai dans des travaux futurs. Je me bornerai à énoncer ce résultat général, que l'analogie est complète et directe dans tout ce qui concerne les champs (lignes de force, conditions de surface, etc.), mais qu'elle est inverse, tout en pos-

Digitized by Google

sédant le même degré d'exactitude, dans tout ce qui concerne les actions pondéromotrices. Les phénomènes hydrodynamiques forment donc une image des phénomènes électrostatiques ou magnétiques, qui est exacte dans tous les détails, mais qui est en même temps en partie une image négative comme l'image dans un miroir.

Les recherches qui conduisent à ce résultat ont un intérêt spécial par la raison qu'elles nous obligent à distinguer soigneusement entre les traits essentiels des théories qui s'imposent par la nature même des choses, et les traits d'une nature plus ou moins accidentelle, qui ne se rattachent qu'à la forme extérieure. Évidemment on a de bonnes raisons de s'attendre à rencontrer ici des différences de cette nature accidentelle, à cause du point de départ diamétralement opposé des recherches hydrodynamiques et des recherches électriques ou magnétiques, et à cause des méthodes différentes qui sont une conséquence nécessaire de cette différence d'origine. Car, dans l'Hydrodynamique, l'idée des champs est une idée fondamentale qui forme le point de départ de toutes les recherches, et l'on en procède, par des méthodes déductives exactes, au développement de la théorie des actions apparentes à distance. Dans l'Électricité et le Magnétisme, au contraire, ce sont les actions à distance qui sont les faits primordiaux, et l'on en arrive, à l'aide d'une série de conclusions inductives souvent hardies, à la théorie des champs électriques ou magnétiques. Dans ces circonstances, il ne faut donc pas s'étonner, comme nous l'avons dit, qu'il paraisse exister au premier coup d'œil des différences dont une analyse exacte montre la nature accidentelle. Il faut au fond plutôt s'étonner que ces différences se réduisent à un nombre très limité. En terminant, je mentionnerai la différence la plus évidente de cette nature et qui ressort déjà des formules que nous avons écrites.

Notre formule (22), qui correspond à la loi de Coulomb, contient au dénominateur le facteur numérique 4π, qui ne se trouve pas dans la formule à l'aide de laquelle on représente en général la loi de Coulomb. La signification de ce facteur est bien évidente : en se souvenant de la formule (2), on voit que le dénominateur $4\pi r^2$ représente l'aire de la surface sphérique sur laquelle s'est répandu le courant radial dû à l'une des sphères, quand elle exerce

Digitized by Google

son action sur l'autre sphère. Mais maintenant la formule de Coulomb contient aussi, dans la forme sous laquelle on la trouve par les expériences élémentaires, un facteur de proportionnalité numérique. C'est en choisissant ce facteur égal à l'unité qu'on obtient la définition des unités usuelles électriques ou magnétiques. Mais on a le droit aussi de choisir ce facteur numérique égal à $\frac{1}{4\pi}$; c'est ce qu'a proposé M. Oliver Heaviside (¹), et ce choix conduit à un autre système d'unités, que le savant électricien anglais nomme *unités rationnelles*. Si l'on fait ce choix, les formules électriques et magnétiques deviendront *identiques* aux formules hydrodynamiques.

Que signifie maintenant ce résultat? Je crois que la seule interprétation possible sera la suivante :

Les unités que nous employons aujourd'hui dans l'Électricité et le Magnétisme sont aussi irrationnelles que seraient dans l'Hydrodynamique les unités auxquelles on arriverait en prenant pour point de départ la formule (22), après y avoir supprimé le facteur 4π. Dans ce système, l'unité de vitesse différerait, par exemple, d'un facteur $\sqrt{4\pi}$ de la vitesse d'un point qui parcourt l'unité de longueur dans l'unité de temps. Un tel système serait inadmissible dans les sciences mécaniques, mais dans l'Électricité les conséquences de cette irrationalité ne se font pas sentir encore dans toute leur force, à cause de l'ignorance absolue dans laquelle nous nous trouvons relativement à la vraie nature des grandeurs électriques et à cause de l'impossibilité de faire encore des mesures électriques absolues dans le sens exact de ce mot. Mais le jour viendra certainement où ces conséquences se feront sentir, et la réforme des unités électriques qu'a proposée M. Heaviside sera alors inévitable.

(¹) Oliver Heaviside, *Electromagnetic Theory*. London, 1893.

Digitized by Google

L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES
SUR
L'ÉLASTICITÉ DES CRISTAUX,

PAR W. VOIGT,
PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GŒTTINGUE.

Traduit de l'allemand par P. Weiss, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon.

Introduction.

1. *But et plan du présent Rapport.* — Le Comité d'organisation du Congrès international de Physique, en demandant à l'auteur un Rapport sur l'état actuel de nos connaissances de l'*élasticité des cristaux,* exprima le désir que ce Compte rendu contînt, en dehors de l'énumération des progrès récents de la théorie et de l'expérience, des vues générales sur l'emploi des relations de symétrie dans la physique des cristaux, et des propositions pour une nomenclature uniforme dans le domaine de l'élasticité.

Cette proposition, venant du pays dans lequel est née la théorie générale de l'élasticité, et où la première Compagnie scientifique a désigné à trois reprises comme l'une des questions les plus importantes, en la mettant au concours [1], l'étude expérimentale de l'élasticité des cristaux, ne pouvait être qu'un honneur et un plaisir pour l'auteur qui a consacré une partie du travail de sa vie à l'exploration de ces domaines.

[1] *Comptes rendus,* t. LXXI, p. 160; 1870; t. LXXV, p. 1391; 1872; t. LXXXI, p. 1369; 1875.

Digitized by Google

L'exposé suivant, par lequel il cherche à répondre à ce désir, se compose de six Parties, précédées de quelques remarques générales sur la nomenclature scientifique.

La première Partie s'occupe, conformément à une indication donnée expressément par le Comité à l'auteur, des propriétés générales de ces quantités *dirigées* particulières qui jouent un si grand rôle en élasticité et que l'auteur oppose sous le nom de *tenseurs* aux vecteurs, dont elles sont proches parents. On a, dans cet exposé, fait ressortir principalement leurs propriétés importantes pour la suite de ce travail, sans négliger toutefois les indications sur l'emploi des tenseurs dans d'autres parties de la Physique.

La deuxième Partie expose les méthodes qui ont été suivies dans le développement de la théorie de l'élasticité (actions à distance et actions immédiates), et y rattache les propriétés générales des composantes de la pression dans les corps déformés.

La troisième Partie traite de la déduction des relations entre les pressions et les déformations dans les corps élastiques, en tenant compte particulièrement des rotations des molécules par rapport aux éléments de volume. Elle introduit deux systèmes de paramètres élastiques (les constantes et les modules) et montre comment ils se comportent dans les changements de coordonnées.

La quatrième Partie discute les principes généraux de l'application des éléments de la symétrie cristalline dans la physique des cristaux et les emploie à la spécialisation de diverses fonctions scalaires, notamment du potentiel élastique.

La cinquième Partie commence par l'énumération des questions qui peuvent être résolues par la détermination des paramètres élastiques des cristaux et donne ensuite l'ensemble des formules nécessaires pour le calcul des observations.

La sixième Partie contient une vue générale des observations faites sur l'élasticité des cristaux et leur application à l'explication de faits expérimentaux longtemps discutés, appartenant au domaine de l'élasticité des corps isotropes.

Un Appendice contient l'énoncé des lois de la thermo-élasticité.

La fin de chaque Partie est formée par un petit nombre de propositions directrices ou *thèses* destinées à résumer clairement

Digitized by Google

les questions les plus importantes soulevées ou résolues dans cette Partie.

2. *Nomenclature scientifique.* — Les parties de la Science dans lesquelles l'étude approfondie de problèmes particuliers a précédé le développement de la théorie générale sont généralement dépourvues de nomenclature systématique. L'élasticité, dans laquelle les cas de la tension, de la flexion, de la compression en tous sens ont été observés de bonne heure, en est un exemple frappant. Les anciens noms, en particulier, de ses paramètres les plus simples (coefficient d'élasticité, module d'élasticité) sont peu caractéristiques et ne sont pas employés uniformément par tous les auteurs. On peut remarquer aussi l'indétermination des termes de *grande élasticité* ou de *corps très élastiques,* qui peuvent être employés aussi bien dans le sens de facile déformation que de grande résistance à la déformation.

La nécessité d'une réforme a été ressentie depuis longtemps et a provoqué la création d'un certain nombre de termes nouveaux pour le cas des corps isotropes (¹) qui réalisent un progrès sensible, mais ont été conçus la plupart dans un sens trop étroit pour pouvoir être étendus aux cristaux. Par contre, le rapporteur s'est servi depuis bien des années d'une nomenclature des paramètres créée spécialement pour l'élasticité des cristaux, qui peut être transportée immédiatement aux corps isotropes et dont l'emploi, semble-t-il, se généralise peu à peu en Allemagne.

Les noms scientifiques doivent, c'est du moins l'opinion du rapporteur, en être empruntés aux langues anciennes, ou être suffisamment clairs pour être traduits facilement. La brièveté de l'expression n'importe qu'en deuxième ligne.

Cette règle a été, en effet, très généralement observée jusqu'à présent, et l'exception frappante de l'expression *curl,* partie de l'Angleterre pendant ces dernières dizaines d'années, la confirme apparemment. Ce nom n'a que l'avantage de la brièveté; il répond moins bien à la nature de l'objet que le latin *vortex* (tourbillon) dont la signification est fixée depuis trente ans et dont la forme

(¹) W. Thomson, *Trans. Roy. Soc.,* 24 avril 1856, 18 mai 1865. Article *Elasticity* de la 9ᵉ édition de l'*Encyclopædia Britannica,* 1878.

Digitized by Google

abrégée *vort* pourrait être employée comme symbole aussi bien que *cos* pour cosinus.

Combien peu la longueur d'un nom s'oppose à la généralisation de son usage, les perméabilités magnétiques et électriques introduites par Maxwell le montrent d'une manière bien convaincante. Bien que se rattachant à une interprétation toute particulière des phénomènes et d'une longueur excessive, ces termes se sont vite vulgarisés, grâce à leur caractère intuitif.

Les propositions du rapporteur sur la nomenclature de l'élasticité des cristaux seront développées plus loin. Ici, dans l'Introduction, nous ferons seulement remarquer que cette terminologie, adaptée aux problèmes de l'élasticité des cristaux, a été conçue d'une manière très générale. Elle est donc parfaitement compatible avec une simplification et une modification des termes pour le cas des corps isotropes. Seulement, dans l'intérêt de l'unité, il y aurait lieu de procéder suivant des principes n'établissant pas une séparation trop tranchée entre les corps isotropes et les cristaux.

I. — Des tenseurs et des triples-tenseurs [1].

3. *Tenseurs.* — En élasticité, on rencontre à côté des scalaires et des vecteurs une troisième espèce de fonctions qui joue un rôle important, attribué presque toujours aux vecteurs, bien qu'elle possède des propriétés tout à fait différentes. Le seul caractère commun à ces deux dernières espèces de fonctions, à savoir leur représentation par un nombre et une direction, n'a pas de signification fondamentale, ainsi que le montre un examen plus approfondi. Cette direction a, en effet, un caractère essentiellement différent dans ces deux sortes de grandeurs : dans les vecteurs elle possède deux côtés de *valeur différente,* et dans ces nouvelles quantités deux côtés *équivalents,* ce qui entraîne des différences essentielles dans leurs propriétés analytiques.

Le rapporteur a proposé pour ces fonctions le nom de *tenseurs,* qui, comme celui de *vecteur,* dérive d'un exemple simple et fai-

---

[1] W. Voigt, *Die fundamentalen Eigenschaften der Krystalle.* Leipzig, 1898, p. 20 et suiv.

Digitized by Google

sant image (le simple allongement d'un volume). Nous nous en servirons dans la suite.

Puisque le nombre des éléments qui fixent un tenseur T ou un vecteur V est le même, c'est-à-dire trois, on cherchera aussi à exprimer la grandeur et la direction d'un tenseur symétriquement par des composantes suivant les axes des coordonnées. Mais, tandis que pour le vecteur les projections sur les directions des axes

$$(1) \qquad F = V\cos(V, X), \qquad G = V\cos(V, Y), \qquad H = V\cos(V, Z),$$

s'offraient naturellement, elles ne sont pas utilisables pour le tenseur, car ces projections, qui ne changent pas quand on change à la fois le signe de V et son sens, correspondent précisément à ce caractère *unilatéral* du vecteur qui le distingue du tenseur.

La bilatéralité du tenseur est exprimée, par contre, également bien par deux espèces différentes de fonctions qui peuvent être considérées comme ses composantes suivant les axes, parce que chacune de ces fonctions met en évidence l'un des axes par rapport aux deux autres.

Nous appellerons *composantes de première espèce* les expressions

$$(2) \qquad A = T\cos^2(T, X), \qquad B = T\cos^2(T, Y), \qquad C = T\cos^2(T, Z).$$

Elles déterminent entièrement la grandeur de T par la formule

$$(3) \qquad T = A + B + C,$$

et sa direction, en revanche, d'une manière incomplète, par

$$(4) \qquad \cos^2(T, X) = \frac{A}{T}, \qquad \cos^2(T, Y) = \frac{B}{T}, \qquad \cos^2(T, Z) = \frac{C}{T}$$

puisque le trièdre dans lequel se trouve T reste indéterminé. Nous appellerons *composantes de deuxième espèce* les expressions

$$(5) \qquad \begin{cases} A' = T\cos(T, Y)\cos(T, Z), \\ B' = T\cos(T, Z)\cos(T, X), \\ C' = T\cos(T, X)\cos(T, Y). \end{cases}$$

Digitized by Google

Elles déterminent entièrement la grandeur de T par la formule

$$(6) \qquad T = \frac{B'C'}{A'} + \frac{C'A'}{B'} + \frac{A'B'}{C'},$$

excepté quand T est confondu avec l'un des axes; l'expression est alors indéterminée; la direction de T est par contre toujours déterminée sans ambiguïté par les formules

$$(7) \qquad \cos(T, X) : \cos(T, Y) : \cos(T, Z) = \frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C}.$$

Puisque trois éléments suffisent à la détermination du tenseur il en résulte que les deux espèces de composantes dépendent l'une de l'autre; on a en effet :

$$(8) \qquad A'^2 = BC, \qquad B'^2 = CA, \qquad C'^2 = AB,$$

$$(9) \qquad A = \frac{B'C'}{A'}, \qquad B = \frac{C'A'}{B'}, \qquad C = \frac{A'B'}{C'}.$$

Pour certaines positions déterminées du système de coordonnées une composante de première espèce devient identique avec le tenseur lui-même, mais cela n'arrive jamais pour une composante de deuxième espèce. *Les composantes de première espèce sont donc de même nature que le tenseur, les composantes de deuxième espèce de nature différente.*

Les grandeurs vectorielles peuvent toujours être rendues positives par un choix approprié de leur direction comptée positivement. Les tenseurs sont tantôt positifs, tantôt négatifs. Les composantes A, B, C ont toujours le signe de T lui-même, les A′, B′, C′ peuvent être de même signe que T, ou de signe contraire.

Si l'on pose, suivant son signe, $T = \pm V^2$, et si l'on attribue à V l'une des directions de T, les composantes A, B, C sont représentées par les carrés, A′, B′, C′ par les produits des composantes F, G, H du vecteur V. Les composantes de première espèce des tenseurs se transforment donc comme les carrés, celles de deuxième espèce comme les produits des composantes de vecteurs.

4. *Triples-tenseurs.* — Dans la nature, les tenseurs se rencontrent principalement par groupes de trois, dont les directions sont

Digitized by Google

orthogonales entre elles, mais dont les grandeurs sont indépendantes. Nous appelons un semblable système un *triple-tenseur* (¹) et nous le désignons par T_1, T_2, T_3.

Un triple-tenseur est entièrement déterminé, en grandeur et en position, par les six sommes des composantes parallèles et de même espèce des tenseurs qui le composent :

$$(10) \quad A = \sum A_h, \qquad B = \sum B_h, \qquad C = \sum C_h,$$

$$(11) \quad A' = \sum A'_h, \qquad B' = \sum B'_h, \qquad C' = \sum C'_h \qquad h = 1, 2, 3.$$

Pour le démontrer, considérons le tenseur

$$(12) \quad \begin{aligned} \Theta = {} & A\cos^2(\Theta, X) + B\cos^2(\Theta, Y) + C\cos^2(\Theta, Z) \\ & + 2A'\cos(\Theta, Y)\cos(\Theta, Z) + 2B'\cos(\Theta, Z)\cos(\Theta, X) \\ & + 2C'\cos(\Theta, X)\cos(\Theta, Y) \end{aligned}$$

de même espèce que A, B, C, puisqu'il coïncide avec ces trois valeurs pour certaines directions particulières de Θ. Remplaçons à gauche Θ par $\frac{1}{r^2}$, où r représente une longueur portée sur les deux directions de Θ. L'équation

$$(13) \quad \begin{aligned} \frac{1}{r^2} = {} & A\cos^2(r, X) + B\cos^2(r, Y) + C\cos^2(r, Z) \\ & + 2A'\cos(r, Y)\cos(r, Z) + 2B'\cos(r, Z)\cos(r, X) \\ & + 2C'\cos(r, X)\cos(r, Y) \end{aligned}$$

représente une surface centrée du second degré rapportée à ses axes principaux quand A', B', C' sont nuls. Mais ceci n'a lieu que si tous les A'_h, B'_h, C'_h sont nuls individuellement. Dans ce cas, d'après ce qui a été dit page 282, chacun des A, B, C est identique avec l'un des T_1, T_2, T_3. Les axes principaux de la surface (13) donnent donc le triple-tenseur T_1, T_2, T_3 en grandeur et en direction.

Comme les vecteurs sont déduits de leurs composantes par la *construction du parallélépipède,* de même un triple-tenseur est déterminé par la construction de la surface du second degré con-

(¹) En allemand : *Tensortripel.*

Digitized by Google

sidérée ci-dessus, que nous appellerons, pour abréger, la *construction de l'ellipsoïde.*

Indiquons ici qu'une catégorie très importante de fonctions de la Mécanique rationnelle est de la nature des composantes de tenseurs. Les moments d'inertie des corps par rapport aux axes de coordonnées sont des composantes de tenseur de *première* espèce; les moments de déviation sont des composantes de *deuxième* espèce. Le triple-tenseur correspondant à ces composantes est celui des moments d'inertie principaux.

Comme les composantes d'un tenseur unique, celles d'un triple-tenseur se comportent comme des carrés et des produits de composantes de vecteurs dans les transformations de coordonnées. Il en résulte un caractère permettant de reconnaître si l'on peut considérer six fonctions rapportées deux par deux à un même axe de cordonnées comme les composantes d'un triple-tenseur. Quand les propriétés de transformations requises existent, on peut déduire de ces six quantités le triple-tenseur qui leur correspond par la méthode de l'ellipsoïde.

On sait que la transformation des composantes F, G, H d'un vecteur dans un autre système de coordonnées se fait au moyen des *mêmes* coefficients que la transformation réciproque. Soient α_h, β_h, γ_h les cosinus directeurs de l'un des systèmes X, Y, Z par rapport à l'autre X_0, Y_0, Z_0; on peut, en conséquence, représenter les relations entre les composantes dans les deux systèmes par le schéma suivant :

$$(14)\qquad \begin{array}{c|ccc} & F & G & H \\ \hline F_0 & \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ G_0 & \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ H_0 & \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{array}$$

Les mêmes relations (orthogonales) existent pour les six expressions

$$F^2,\quad G^2,\quad H^2,\quad GH\sqrt{2},\quad HF\sqrt{2},\quad FG\sqrt{2},$$

et, par conséquent, aussi pour les expressions obtenues au moyen des composantes des tenseurs

$$A,\quad B,\quad C,\quad A'\sqrt{2},\quad B'\sqrt{2},\quad C'\sqrt{2}.$$

Le système des coefficients de transformations est donc, en po-

Digitized by Google

sant $\sqrt{2} = r$,

$$(15)\quad \left\{\begin{array}{c|cccccc}
 & A & B & C & rA' & rB' & rC' \\
\hline
A_0 & \alpha_1^2 & \beta_1^2 & \gamma_1^2 & r\beta_1\gamma_1 & r\gamma_1\alpha_1 & r\alpha_1\beta_1 \\
 & .. & .. & .. & ..... & ..... & ..... \\
rA'_0 & r\alpha_2\alpha_3 & r\beta_2\beta_3 & r\gamma_2\gamma_3 & (\beta_2\gamma_3+\gamma_2\beta_3) & (\gamma_2\alpha_3+\alpha_2\gamma_3) & (\alpha_2\beta_3+\beta_2\alpha_3) \\
 & ..... & ..... & ..... & ..... & ..... & .....,
\end{array}\right.$$

Tableau que nous représentons sous la forme abrégée,

$$(16)\quad \begin{array}{c|cccccc}
 & A & B & C & rA' & rB' & rC' \\
\hline
A_0 & \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} & \delta_{14} & \delta_{15} & \delta_{16} \\
 & ..... & ..... & ..... & ..... & ..... & .....
\end{array}$$

5. *Relations entre les scalaires, les vecteurs et les tenseurs.* — Quand une grandeur scalaire S est fonction d'un vecteur V, ou, pour s'exprimer symétriquement, de ses composantes F, G, H, les dérivées

$$(17)\qquad F_s = \frac{\partial S}{\partial F}, \qquad G_s = \frac{\partial S}{\partial G}, \qquad H_s = \frac{\partial S}{\partial H}$$

sont, on le sait, des composantes de vecteur d'espèce particulière. Le cas le plus important est celui où S est une fonction des coordonnées x, y, z.

D'une manière analogue,

$$(18)\quad \left\{\begin{array}{lll}
A_s = \dfrac{\partial^2 S}{\partial F^2}, & B_s = \dfrac{\partial^2 S}{\partial G^2}, & C_s = \dfrac{\partial^2 S}{\partial H^2}, \\[2ex]
A'_s = \dfrac{\partial^2 S}{\partial G\,\partial H}, & B'_s = \dfrac{\partial^2 S}{\partial H\,\partial F}, & C'_s = \dfrac{\partial^2 S}{\partial F\,\partial G}
\end{array}\right.$$

sont, conformément à leurs propriétés de transformation, des composantes de tenseur d'espèce particulière.

Quand le scalaire S est fonction d'un triple-tenseur, c'est-à-dire des six composantes A, B, C, A', B', C', les dérivées

$$A_1 = \frac{\partial S}{\partial A}, \qquad B_1 = \frac{\partial S}{\partial B}, \qquad C_1 = \frac{\partial S}{\partial C},$$

$$A'_1 = \frac{1}{2}\frac{\partial S}{\partial A'}, \qquad B'_1 = \frac{1}{2}\frac{\partial S}{\partial B'}, \qquad C'_1 = \frac{1}{2}\frac{\partial S}{\partial C'}$$

sont également des composantes de tenseur.

A ces propriétés se rattachent celles de deux quantités déduites,

Digitized by Google

l'une de deux vecteurs, l'autre de deux triples-tenseurs

$$(20) \qquad S = F_1 F_2 + G_1 G_2 + H_1 H_2$$

et

$$(21) \qquad S = A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2 + 2(A'_1 A'_2 + B'_1 B'_2 + C'_1 C'_2),$$

d'être des fonctions scalaires.

Quand un vecteur V_1 est donné en fonction d'un autre vecteur V, on peut en déduire des composantes de vecteur ou de tenseur par les opérations suivantes

$$(22) \quad F_2 = \frac{\partial H_1}{\partial G} - \frac{\partial G_1}{\partial H}, \qquad G_2 = \frac{\partial F_1}{\partial H} - \frac{\partial H_1}{\partial F}, \qquad H_2 = \frac{\partial G_1}{\partial F} - \frac{\partial F_1}{\partial G},$$

$$(23) \quad A_2 = \frac{\partial F_1}{\partial F}, \qquad B_2 = \frac{\partial G_1}{\partial G}, \qquad C_2 = \frac{\partial H_1}{\partial H},$$

$$A'_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial H_1}{\partial G} + \frac{\partial G_1}{\partial H}\right), \quad B'_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial F_1}{\partial H} + \frac{\partial H_1}{\partial F}\right), \quad C'_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial G_1}{\partial F} + \frac{\partial F_1}{\partial G}\right).$$

Si les fonctions F_1, G_1, H_1 sont de même nature que les F_s, G_s, H_s dans (17), F_2, G_2 et H_2 sont nuls et $A_2, \ldots, A'_2. \ldots$ deviennent identiques avec les $A_s, \ldots, A'_s. \ldots$ de (18).

Le cas habituel est, ici encore, celui où les composantes du vecteur indépendant sont les coordonnées. Alors la corrélation représentée en (22) est celle qui a été désignée par $V_2 = \operatorname{curl} V_1$ ou $V_2 = \operatorname{vort} V_1$.

Le cas général donne lieu à une remarque importante au point de vue des principes. Dans plusieurs parties de la physique des cristaux on rencontre des relations linéaires entre des vecteurs. Soit, par exemple,

$$(24) \qquad \begin{cases} F_1 = \lambda_{11} F + \lambda_{12} G + \lambda_{13} H, \\ G_1 = \lambda_{21} F + \lambda_{22} G + \lambda_{23} H, \\ H = \lambda_{31} F + \lambda_{32} G + \lambda_{33} H, \end{cases}$$

et appliquons à ces relations les équations (22) et (23); il vient

$$(25) \quad \lambda_{32} - \lambda_{23} = F_2, \qquad \lambda_{13} - \lambda_{31} = G_2, \qquad \lambda_{21} - \lambda_{12} = H_2,$$

$$(26) \quad \lambda_{11} = A_2, \qquad \lambda_{22} = B_2, \qquad \lambda_{33} = C_2,$$

$$\frac{1}{2}(\lambda_{32} + \lambda_{23}) = A'_2, \qquad \frac{1}{2}(\lambda_{13} + \lambda_{31}) = B'_2, \qquad \frac{1}{2}(\lambda_{21} + \lambda_{12}) = C'_2.$$

Les neuf constantes des équations (24) représentent donc trois composantes de vecteur et six composantes de tenseur. Dans

Digitized by Google

certains cas (par exemple dans ceux de l'influence magnétique ou diélectrique), on a, d'une manière générale, les relations $\lambda_{hk} = \lambda_{kh}$; dans d'autres (par exemple dans ceux de la conduction de la chaleur et de l'électricité), elles ne sont valables que pour certains systèmes cristallins. Quand elles ont lieu, le cristal est complètement caractérisé, pour les phénomènes en question, par un seul triple-tenseur qui lui appartient individuellement; dans le cas contraire, il faut lui adjoindre un vecteur.

Cette remarque, à laquelle on peut en ajouter d'autres, a de l'importance, parce qu'elle montre que non seulement des grandeurs variables, mais encore des paramètres constants, peuvent avoir la nature de composantes de vecteurs et de tenseurs.

THÈSES.

Les tenseurs ont, en tant que grandeurs dirigées, une certaine parenté avec les vecteurs; mais la bilatéralité des tenseurs détermine des différences essentielles dans leurs propriétés.

Les triples-tenseurs, avec leurs six composantes indépendantes, qui se rencontrent généralement dans les phénomènes tensoriels, n'ont pas d'analogue dans les vecteurs.

Puisque, en outre, les triples-tenseurs se rencontrent aussi bien comme variables que comme paramètres constants dans les parties les plus variées de la Physique, il convient de faire des tenseurs l'objet d'une étude indépendante.

II. — Propriétés générales des pressions dans les corps déformables.

6. *Théorie des actions à distance et des actions immédiates.* — Comme tant d'autres parties de la Physique théorique, l'élasticité a été explorée d'abord à l'aide d'une conception particulière du mécanisme des phénomènes que nous appellerons l'*hypothèse moléculaire*. Dans cette hypothèse, l'édifice du corps est supposé construit de masses élémentaires distinctes, les molécules, au sens large du mot, maintenues dans leurs positions, ou déplacées par des actions mutuelles qui n'ont de grandeur sensible qu'à des distances insensibles. Plus particulièrement, pour un cristal homogène, non déformé, on admet que ses molécules sont identiques,

Digitized by Google

orientées de la même manière et distribuées régulièrement de façon que chaque molécule soit entourée par les autres de la même manière. Les distances auxquelles s'exercent ces actions mutuelles sont considérées comme très grandes par rapport à la distance des molécules voisines, et l'on convient que les déformations varient avec une lenteur telle dans l'espace que, même dans le corps déformé, la répartition des molécules puisse être considérée comme régulière, au sens indiqué plus haut, dans l'étendue de la sphère d'activité moléculaire.

La théorie moléculaire ou des actions à distance, fondée par Navier (1), Cauchy (2) et Poisson (3) sur ces conceptions particulières, tomba bientôt en défaveur. Elle fait dépendre, en effet, les propriétés élastiques des corps isotropes d'un seul paramètre, alors que de nombreuses observations semblaient être en désaccord avec ce résultat.

C'est alors que fut généralement adoptée pendant quelque temps une nouvelle théorie qui établit, suivant un procédé qui a servi d'exemple pour d'autres branches de la Physique, les lois élémentaires de l'élasticité en supposant la matière continue et les actions mutuelles entre les portions de matière voisines localisées dans leur surface de séparation, et déduit les formules fondamentales de l'élasticité du théorème du centre de gravité, de celui des aires et de l'équation de l'énergie, appliqués à des éléments de volume convenablement choisis (4).

Cette théorie, que nous appellerons la *théorie des actions immédiates,* donne, contrairement à la précédente, deux constantes caractéristiques des milieux isotropes, et tous ses résultats se sont trouvés d'accord avec l'observation. Assez longtemps après avoir rencontré des difficultés dans l'étude des corps isotropes, la théorie moléculaire de l'élasticité éprouva aussi une défaite après l'autre auprès des cristaux; en effet, les lois qu'elle fournissait

---

(1) Navier, *Mém. de l'Acad.*, t. VII., p 375; 1827.

(2) A. Cauchy, *Exerc. de Math.*, t. III, p. 188 et 214; 1828.

(3) S.-D. Poisson, *Mém. de l'Acad.*, t. VIII, p. 357; 1829; *Journ. de l'École Polyt.*, Cah. 20, t. XIII, p. 1; 1831.

(4) S.-D. Poisson, *Journ. de l'École Polyt.*, Cah. 20, p. 82; 1831; A. Cauchy, *Exerc. de Math.*, t. IV, p. 293; 1829; G. Green, *Cambr. Phil. Soc.*, t. VII, p. 121; 1839.

Digitized by Google

pour ces corps ne se montrèrent pas d'accord avec l'observation, tandis que celles qui dérivent de la théorie des actions immédiates étaient confirmées. Nous développons plus loin ce point d'une manière plus détaillée.

Si l'on ne se propose d'autre but que d'obtenir les lois élémentaires de l'élasticité sous une forme répondant à la réalité, on se déclarera satisfait par les résultats de la théorie des actions immédiates, sans demander *pourquoi* l'hypothèse moléculaire conduit à des résultats inexacts. Mais si l'on tend vers une théorie générale et conséquente de la matière et que l'on ne perde pas de vue les résultats remarquables obtenus dans d'autres domaines à l'aide d'hypothèses analogues, on tiendra pour instructive la recherche des raisons qui les firent échouer en apparence dans le domaine de l'élasticité. Cette recherche montre que la théorie moléculaire ancienne de l'élasticité part d'une conception fondamentale inutilement spécialisée, à savoir l'hypothèse d'actions moléculaires centrales et ne dépendant que de la distance, et n'a échoué que pour cette raison.

Une réflexion très simple sur le mécanisme de l'accroissement des cristaux aurait dû d'ailleurs convaincre de l'inadmissibilité de cette conception, car la formation régulière d'un cristal dans une dissolution ou dans une masse fondue n'est compréhensible que si un *moment directeur* agit sur la particule qui va s'associer au cristal en lui donnant une orientation parallèle à celles qui font déjà partie de l'édifice. Mais, d'après le principe de la conservation de l'énergie, des actions mutuelles dirigées suivant la ligne des centres et ne dépendant que de la distance sont incompatibles avec de semblables moments. Car l'existence des moments exige un potentiel de l'action mutuelle dépendant de l'orientation, et celui-ci conduit à des forces qui varient avec l'orientation de la molécule et, en général, ne coïncident pas avec la ligne des centres.

Poisson [1] déjà a édifié, dans son dernier Mémoire inachevé, une théorie moléculaire qui cherche à tenir compte de ces circonstances; mais il fait encore quelques hypothèses restrictives et ses résultats sont, en conséquence, plus particuliers que ceux de la théorie des actions immédiates et en partie incompatibles avec

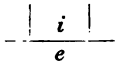
[1] S.-D. Poisson, *Mém. de l'Acad.*, t. XVIII, p. 3; 1842.

Digitized by Google

l'expérience. Un exposé plus général imaginé par le rapporteur sera esquissé dans la suite [1].

7. *Les composantes de la pression dans les corps déformables.* — Depuis les travaux fondamentaux de Cauchy et de Poisson, il est d'un usage général de fonder la théorie moléculaire de l'élasticité, non sur la considération d'une molécule unique, mais sur celle d'un élément de volume, grand par rapport à la sphère d'action moléculaire et contenant, par conséquent, un nombre extrêmement grand de molécules. Les molécules environnant l'élément de volume n'agissent alors que sur les molécules intérieures immédiatement voisines de la surface de séparation et se combinent pour donner les composantes de la pression.

Ces dernières, on le sait, ont été définies par Cauchy et Poisson [2] comme les sommes de composantes parallèles que toutes les molécules (i) à l'intérieur d'un cylindre droit élevé sur un élément de surface q éprouvent de la part de toutes les molécules (e) situées de l'autre côté de q, divisées par q, c'est-à-dire rapportées à l'unité de surface.



Comme les dimensions de l'élément de surface sont grandes par rapport aux distances auxquelles agissent les molécules, ces composantes de la pression peuvent, dans un corps homogène, être considérées comme dépendant de la seule orientation de l'élément de surface; dans un corps dont l'état varie d'une manière continue, elles sont en outre fonctions des coordonnées.

On a l'habitude de fixer l'orientation de l'élément de surface par la direction de la normale n, comptée positivement du côté (i) où se trouvent les masses attirées, c'est-à-dire, dans le cas où il s'agit de l'élément d'une surface qui entoure le volume considéré, *positivement de l'extérieur vers l'intérieur.*

---

[1] W. Voigt, *Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle* (*Abh. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen*), t. XXXIV. p. 3; 1887.

[2] A. Cauchy, *Exerc. de Math.*, t. III, p. 213; 1828. S.-D. Poisson, *Mém. de l'Acad.*, t. VIII, p. 373; 1829; t. XVIII, p. 47; 1842.

Digitized by Google

Pour ce qui concerne les notations des composantes de la pression, il ne peut guère être douteux qu'un symbole à deux lettres, l'une pour désigner la direction de la composante et l'autre pour désigner celle de la normale, ne réponde seul au but proposé. On arrive ainsi presque nécessairement à la proposition faite sans doute pour la première fois par Fr. Neumann ([1]), de désigner la composante dans une direction S de la pression sur un élément de surface dont la normale (intérieure) est n, par S_n. D'après la définition donnée plus haut, on a donc

$$(27) \qquad q.S_n = \sum_i \sum_e S_{ie},$$

où S_{ie} est la composante, dans la direction S, de la force exercée par une molécule (e) sur une molécule (i) et où $\sum_e$ s'étend à toutes les molécules du côté négatif de q, $\sum_i$ à toutes les molécules dans le cylindre construit du côté positif.

Pour les composantes de la pression parallèles aux axes de coordonnées contre des éléments de surface parallèles aux plans de coordonnées, on a donc le système des notations

$$X_x, \quad X_y, \quad X_z, \qquad Y_x, \quad Y_y, \quad Y_z, \qquad Z_x, \quad Z_y, \quad Z_z,$$

que dans l'abréviation $X_x, \ldots, Z_z$, on supposera toujours écrites dans cet ordre.

X_x, Y_y, Z_z peuvent être appelés des pressions *normales,* Y_z, Z_y, Z_x, X_z, X_y, Y_x des pressions *tangentielles;* de même, plus généralement, S_s, T_t d'une part, S_t, T_s de l'autre, quand $t \perp s$.

Poisson ([2]) a montré que, d'après la définition donnée ci-dessus, les composantes de la pression contre des plans parallèles aux plans de coordonnées se calculent de la manière suivante. On a

$$(28) \quad X_x = -\frac{1}{2}\nu \mathfrak{S} x X, \qquad Y_x = -\frac{1}{2}\nu \mathfrak{S} x Y, \qquad Z_x = -\frac{1}{2}\nu \mathfrak{S} x Z, \ldots, \text{etc.},$$

([1]) Fr. Neumann, *Vorlesungen über Elasticitätstheorie,* depuis 1830, publié en 1885. G. Kirchhoff, *Journ. de Crelle,* t. 56, p. 285; 1858.

([2]) S.-D. Poisson, *Mém. de l'Acad.,* t. VIII, p. 374; 1829; t. XVIII, p. 51; 1842.

Digitized by Google

où les sommes $\mathfrak{S}$ doivent être étendues à toutes les forces X, Y, Z qu'une molécule éprouve de la part de toutes les autres dont les coordonnées relatives sont x, y, z, et où ν représente le nombre de molécules dans l'unité de volume. De ces valeurs des composantes de la pression résultent les relations :

$$(29) \qquad X_n = X_x \cos(n, x) + X_y \cos(n, y) + X_z \cos(n, z) \ldots, \text{ etc.}$$

On sait que la théorie des actions immédiates conduit également à ces équations fondamentales.

Tant qu'il s'agit de pressions contre un même élément de surface, les grandeurs X_n, Y_n, Z_n sont de simples composantes de vecteur et sont, par conséquent, reliées au vecteur résultant de la pression totale, par les relations

$$(30) \qquad P_n^2 = X_n^2 + Y_n^2 + Z_n^2,$$

$$(31) \quad \cos(P, X) = \frac{X_n}{P_n}, \qquad \cos(P, Y) = \frac{Y_n}{P_n}, \qquad \cos(P, Z) = \frac{Z_n}{P_n}.$$

Mais si, le point du corps où se trouve l'élément de surface restant le même, on laisse arbitraire la direction n de la normale, des relations plus compliquées se manifestent.

En effet, d'après les propriétés de transformation de $X_x, \ldots, Z_z$ qui résultent directement de leurs définitions contenues dans (28) et aussi d'une manière plus compliquée des équations (29) et (31),

$$X_x, \quad Y_y, \quad Z_z$$

sont les composantes de première espèce;

$$\frac{1}{2}(Y_z + Z_y), \qquad \frac{1}{2}(Z_x + X_z), \qquad \frac{1}{2}(X_y + Y_x),$$

les composantes de deuxième espèce d'un *triple-tenseur;* par contre

$$(Y_z - Z_y), \qquad (Z_x - X_z), \qquad (X_y - Y_x),$$

celles d'un vecteur.

Les tenseurs qui constituent le triple-tenseur sont, d'après page 282, de même nature que les composantes de première espèce et, par conséquent, comme elles, des pressions *normales;* ce sont les *pressions principales* que nous désignerons par P_1, P_2, P_3; le vecteur est, comme on s'en rend compte directement, *le mo-*

Digitized by Google

ment rapporté à l'unité de volume que le corps éprouve par suite des pressions intérieures.

Jusqu'à présent, nous avons considéré exclusivement les pressions des *forces* agissant entre les molécules, mais il est certain que les moments, ou les *couples,* qui agissent entre elles peuvent être traités de la même manière.

Eux aussi n'interviennent dans l'élément de volume considéré que sous forme de sommes de la forme de (27) que l'on peut désigner par l'expression *pressions de moments;* par rapport à un axe quelconque D, on pourra écrire

$$(32) \qquad q\,D_n = \sum_i \sum_e D_{ie},$$

où les sommations doivent être faites comme il a été dit page 291.

Dans les cas particuliers où l'on prend les moments par rapport aux axes de coordonnées et où les pressions agissent sur des plans parallèles aux plans de coordonnées, on a les neuf pressions de moments particulières

$$L_x, \quad L_y, \quad L_z, \qquad M_x, \quad M_y, \quad M_z, \qquad N_x, \quad N_y, \quad N_z,$$

qui correspondent exactement aux $X_x, \ldots, Z_z$.

L'équation de l'énergie établit une relation déterminée entre les moments moléculaires et les forces moléculaires. Si l'on emploie encore les notations $X_{ie}, \ldots$ et $L_{ie}, \ldots$ pour les composantes et les moments qu'une molécule (i) éprouve de la part d'une molécule (e), et si l'on pose pour les coordonnées relatives

$$x_i - x_e = x_{ie}, \qquad y_i - y_e = y_{ie}, \qquad z_i - z_e = z_{ie},$$

on a [1]

$$(33) \qquad L_{ie} + L_{ei} + Z_{ie}y_{ie} - Y_{ie}z_{ie} = 0, \qquad \text{etc.}$$

En particulier, si les molécules sont orientées de la même manière, on a, à cause de la symétrie, $L_{ie} = L_{ei}$, donc

$$(34) \qquad L_{ie} = \frac{1}{2}(Y_{ie}z_{ie} - Z_{ie}y_{ie}), \qquad \text{etc.}$$

Puisque, par hypothèse, dans l'intérieur de la sphère d'activité

---

[1] W. Voigt, *Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle* (*Abh. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen,* t. XXXIV, p. 7; 1887).

Digitized by Google

les molécules sont sensiblement parallèles, même dans le corps déformé, cette dernière formule peut être employée dans les sommes qui donnent $L_x \ldots N_z$. Mais comme, d'après ce qui a été dit plus haut, le rayon d'activité doit être considéré comme une quantité infiniment petite (même du second ordre), ces sommes sont de la même manière infiniment petites par rapport à celles qui donnent les composantes de la pression $X_x, \ldots, Z_z$, d'une manière analogue à ce qui se présente dans la théorie de la capillarité, où la constante de Laplace H est insensible par rapport à la constante K. Nous ferons donc abstraction, en laissant de côté des cas particuliers, dont il n'y a pas lieu de s'occuper ici, de l'introduction des pressions de moments.

8. *Les équations générales du mouvement.* — Les problèmes sur une fonction à l'intérieur d'un volume exigent l'énonciation de conditions qui doivent être remplies à tout instant pour tout point intérieur à côté de conditions qui ne se rapportent qu'aux points de la surface et d'autres qui ne se rapportent qu'à un instant déterminé. On ne possède pas de désignations générales pour ces différentes espèces d'équations. Ce serait une dénomination conforme à la nature de l'objet que d'appeler les premières des *équations fondamentales,* les deuxièmes des *conditions à la surface* et les troisièmes des *conditions initiales.*

Les forces qui peuvent être exercées sur des corps déformables se décomposent en forces agissant sur des points intérieurs et en forces agissant sur des points de la surface. Les premières peuvent être appelées convenablement des *forces dans l'espace* ou encore des *forces dans le volume* ou *dans la masse* suivant qu'elles sont rapportées à l'unité de volume ou de masse. Les dernières sont appelées *pressions extérieures.*

Pour les raisons susindiquées, nous n'avons aucun moyen d'exercer des pressions de moments extérieures; par contre, nous devons admettre la possibilité d'exercer de l'extérieur des *moments dans l'espace.* Cela est possible, par exemple, quand les masses élémentaires que nous avons appelées *molécules* possèdent la polarité électrique ou magnétique, le corps étant placé dans un champ électrique ou magnétique.

Représentons les composantes dans l'espace et les moments

Digitized by Google

dans l'espace par rapport aux axes de coordonnées par X', Y', Z' et L', M', N', appelons ρ la densité et supposons des déplacements infiniment petits s dont les composantes sont u, v, w, et négligeons les produits des accélérations angulaires par les moments d'inertie infiniment petits des molécules; les équations fondamentales de l'élasticité prennent alors la forme

$$(35) \qquad \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - X' + \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} = 0, \qquad \text{etc.},$$

$$(36) \qquad Z_y - Y_z - L' = 0, \qquad \text{etc.}$$

Nous écrirons les conditions à la surface en introduisant les pressions extérieures par les composantes (X), (Y), (Z). Elles sont

$$(37) \qquad \overline{X_n} = (X), \qquad \overline{Y_n} = (Y), \qquad \overline{Z_n} = (Z),$$

où n désigne la normale *intérieure* à l'élément de surface et où $\overline{G}$ signifie que la fonction G doit être prise dans la surface.

Dans le cas particulier où l'on n'exerce pas sur le corps des moments dans l'espace, les formules (36) deviennent

$$(38) \qquad Y_z = Z_y, \qquad Z_x = X_z, \qquad X_y = Y_x.$$

Les six seules composantes indépendantes de la pression

$$X_x, \quad Y_y, \quad Z_z, \qquad Y_z = Z_y, \qquad Z_x = X_z, \qquad X_y = Y_x,$$

que nous rangerons toujours dans cet ordre, sont alors elles-mêmes les *composantes de première et de seconde espèce du triple-tenseur des pressions principales* P_1, P_2, P_3.

Remarquons qu'ici *les composantes* X_x, ..., X_y *ne sont pas seulement les éléments déterminant le triple-tenseur, mais qu'elles lui sont équivalentes.*

THÈSES.

La désignation S_n pour une composante de la pression parallèle à S sur un élément de surface dont la normale (intérieure) est n est plus expressive et plus maniable que toute autre et doit être préférée.

Il convient de classer les équations de conditions pour les pro-

Digitized by Google

blèmes dans l'espace en *équations fondamentales, équations à la surface* et *conditions initiales*.

Des forces extérieures qui agissent sur des points intérieurs peuvent être appelées, quand elles sont rapportées à l'unité de masse, des *forces dans la masse,* quand elles sont rapportées à l'unité de volume, des *forces dans le volume*. En général, cette dernière notation est préférable.

III. — Lois particulières des pressions dans les corps élastiques.

9. *Relations générales.* — Les neuf composantes de la pression $X_x, \ldots, Z_z$ sont, d'après la théorie moléculaire, définies d'une manière tout à fait générale par les formules (28). En faisant les hypothèses énoncées page 290 et en admettant que le corps est déformé, à partir d'un état dans lequel toutes les pressions sont nulles par des déplacements infiniment petits et continus dont les composantes sont u, v, w, et des rotations moléculaires infiniment petites et continues dont les composantes sont l, m, n, on peut développer les sommes qui figurent dans ces formules [1].

Le résultat du calcul est un système de neuf équations de la forme

$$(39)\quad \left\{\begin{aligned} -X_x = {} & C_{11}\frac{\partial u}{\partial x} + C_{12}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + n\right) + C_{13}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - m\right) \\ & + C_{14}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - n\right) + C_{15}\frac{\partial v}{\partial y} + C_{16}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + l\right) \\ & + C_{17}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + m\right) + C_{18}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - l\right) + C_{19}\frac{\partial w}{\partial z}, \end{aligned}\right.$$

dans lesquelles les C_{hk} sont des paramètres caractéristiques du corps (à l'état non déformé) et de l'orientation des axes de coordonnées, qui sont déterminés, d'une part, par la loi des actions élémentaires et, de l'autre, par la distribution des molécules dans l'espace et entre lesquels les relations $C_{hk} = C_{kh}$ ont lieu. Le nombre des constantes C_{hk} indépendantes est, par suite, 45.

---

[1] W. Voigt, *loc. cit.*, p. 91.

Digitized by Google

S'il n'y a pas de moments dans le volume L', M', N' agissant sur le corps, si, par conséquent, on a, d'après (36),

$$Y_z = Z_y, \qquad Z_x = X_z, \qquad X_y = Y_x,$$

on peut, au moyen de ces relations, éliminer les composantes de la rotation l, m, n dans les formules des composantes de la pression.

Le résultat de cette opération consiste en six expressions pour les composantes de la pression

$$X_x, \quad Y_y, \quad Z_z, \qquad Y_z = Z_y, \qquad Z_x = X_z, \qquad X_y = Y_x$$

qui sont linéaires et homogènes par rapport aux six arguments

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x},$$

qui, comme on le sait, jouent un rôle fondamental dans toute la théorie de l'élasticité et dont il sera parlé plus loin. Ici nous nous bornerons à introduire une notation abrégée de ces quantités.

Comme les six composantes de la pression, chacune des précédentes expressions différentielles se rapporte à un ou deux axes de coordonnées; il est, par conséquent, tout indiqué de se servir d'une notation analogue à celle des composantes des pressions.

Nous poserons, avec Kirchhoff [1],

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial u}{\partial x} = x_x, \quad \dfrac{\partial v}{\partial y} = y_y, \quad \dfrac{\partial w}{\partial z} = z_z, \quad \dfrac{\partial v}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial y} = y_z = z_y, \\ \qquad \dfrac{\partial w}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial z} = z_x = x_z, \quad \dfrac{\partial u}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial x} = x_y = y_x; \end{array} \right.$$

mais nous montrerons plus loin les inconvénients qu'a cette notation, malgré ses avantages incontestables.

Ces six arguments, $x_x, \ldots, x_y$, seront dans la suite constamment rangés dans cet ordre, correspondant à celui des composantes des pressions.

Le résultat de l'élimination susindiquée est alors six équations

---

(1) G. Kirchhoff, *loc. cit.;* nous retrouverons probablement aussi l'influence de Fr. Neumann; voir *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 180 1834.

Digitized by Google

de la forme

$$(41) \qquad -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z + c_{15}z_x + c_{16}x_y,$$

où c_{hk} sont des paramètres caractéristiques de la substance du corps et de l'orientation du système de coordonnées. On a entre eux les relations

$$(42) \qquad c_{hk} = c_{kh};$$

le nombre des paramètres c_{hk} indépendants est donc 21.

Outre les équations (41), on obtient encore trois relations linéaires entre les composantes de la rotation l, m, n et les neuf dérivées $\frac{\partial u}{\partial x}, \ldots, \frac{\partial w}{\partial y}$, qui peuvent être ordonnées d'une manière remarquable.

Introduisons, en effet, les composantes

$$(43) \quad \lambda = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right), \qquad \mu = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right), \qquad \nu = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right)$$

de la rotation de l'élément de volume par rapport aux axes de coordonnées, ces équations deviennent linéaires et homogènes par rapport aux neuf arguments

$$l - \lambda, \quad m - \mu, \quad n - \nu, \quad x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y.$$

Les rotations relatives des molécules par rapport aux éléments de volume se représentent donc par des fonctions linéaires de $x_x, \ldots, x_y$.

Exposons maintenant comment la méthode fondée sur la théorie des actions immédiates conduit à des résultats analogues. Pour rendre complète la symétrie des développements, nous admettrons d'abord l'existence de moments dans le volume L′, M′, N′ sur les masses élémentaires, comme précédemment. Si l'on combine les trois équations (35) avec les facteurs du, dv, dw, les trois équations (36) avec les facteurs dl, dm, dn, en une équation unique où les premiers de ces facteurs représentent les accroissements des composantes du déplacement rapportés à dt, les derniers ceux des composantes de la rotation moléculaire, et que l'on intègre le résultat de cette combinaison dans toute l'étendue du corps, ou d'une partie quelconque de celui-ci, on obtient l'équation de la force vive pour le volume considéré.

Digitized by Google

Le travail, égal à l'accroissement de la force vive, se décompose en un travail des forces dans le volume, des moments dans le volume, des pressions extérieures et finalement dans celui que représente l'expression suivante ($d\alpha$), qui doit être considérée comme le travail des pressions intérieures dans l'unité de volume :

$$(44)\quad \left\{\begin{aligned} d\alpha &= X_x\,dx + Y_y\,dy + Z_z\,dz \\ &\quad + \frac{1}{2}(Y_z + Z_y)\,dy_z + \frac{1}{2}(Z_x + X_z)\,dz_x + \frac{1}{2}(X_y + Y_x)\,dx_y \\ &\quad + (Y_z - Z_y)\,d(l-\lambda) + (Z_x - X_z)\,d(m-\mu) + (X_y - Y_x)\,d(n-\nu). \end{aligned}\right.$$

Or, il faut, d'après les principes de la Thermodynamique, que $d\alpha$ soit la différentielle (négative) d'une fonction ne dépendant que de l'état actuel du corps au point considéré, à savoir du *potentiel général élastique* Φ *de l'unité de volume*. D'où il résulte que Φ est une fonction de

$$x_x,\quad \ldots,\quad x_y,\quad l-\lambda,\quad m-\mu,\quad n-\nu,$$

et l'on doit avoir

$$(45)\quad \left\{\begin{array}{lll} X_x = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial x_x}, & Y_y = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial y_y}, & Z_z = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial z_z}; \\[2ex] \dfrac{1}{2}(Y_z + Z_y) = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial y_z}, & \dfrac{1}{2}(Z_x + X_z) = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial Z_x}, & \dfrac{1}{2}(X_y + Y_x) = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial x_y}, \\[2ex] Y_z - Z_y = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial(l-\lambda)}, & Z_x - X_z = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial(m-\mu)}, & X_y - Y_x = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial(n-\nu)}. \end{array}\right.$$

La fonction Φ sera supposée développée suivant les puissances des neuf arguments. Dans le résultat, le terme constant n'a aucune signification et peut être supprimé; le terme linéaire conduirait à des pressions dans le corps non déformé et doit disparaître, d'après les hypothèses faites ci-dessus. On obtient ainsi comme terme du degré le plus bas du développement, qui doit *seul* être conservé, tant que l'observation le permet, une expression *homogène du second degré* en

$$x_x,\ y_y,\ z_z,\ y_z,\ z_x,\ x_y,\quad l-\lambda,\quad m-\mu,\quad n-\nu.$$

Nous posons

$$(46)\qquad \Phi = \varphi + \psi + \chi$$

Digitized by Google

dont la signification est :

$$(47)\quad \begin{cases} 2\varphi = \alpha_{11}x_x^2 + 2\alpha_{12}x_xy_y + 2\alpha_{13}x_xz_z + \ldots + 2\alpha_{16}x_xy_y \\ \qquad\qquad + \alpha_{22}y_y^2 \qquad + 2\alpha_{23}y_yz_z + \ldots + 2\alpha_{26}y_yx_y. \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots; \end{cases}$$

$$(48)\quad \begin{cases} \psi = (l-\lambda)\quad(\beta_{11}x_x + \beta_{12}y_y + \ldots + \beta_{16}x_y) \\ \qquad + (m-\mu)(\beta_{21}x_x + \beta_{22}y_y + \ldots + \beta_{26}x_y) \\ \qquad + (n-\nu)(\beta_{31}x_x + \beta_{32}y_y + \ldots + \beta_{36}x_y); \end{cases}$$

$$(49)\quad \begin{cases} 2\chi = \gamma_{11}(l-\lambda)^2 + 2\gamma_{12}(l-\lambda)(m-\mu) + 2\gamma_{13}(l-\lambda)(n-\nu) \\ \qquad\qquad + \gamma_{22}(m-\mu)^2 \qquad\qquad + 2\gamma_{23}(m-\mu)(n-\nu) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \gamma_{33}(n-\nu)^2; \end{cases}$$

où $\alpha_{hk} = \alpha_{kh}$, $\gamma_{hk} = \gamma_{kh}$, mais pas nécessairement $\beta_{hk} = \beta_{kh}$.

Les α_{hk}, β_{hk}, γ_{hk} représentent des paramètres caractéristiques de la substance et du système de coordonnées. Avec ces notations on a

$$(50)\quad X_x = -\frac{\partial(\varphi+\psi)}{\partial x_x}, \quad \text{etc.}, \quad \frac{1}{2}(Y_z + Z_y) = -\frac{\partial(\varphi+\psi)}{\partial y_z}, \quad \text{etc.},$$

$$(51)\quad -L' = Y_z - Z_y = -\frac{\partial(\psi+\chi)}{\partial(l-\lambda)}, \quad \text{etc.}$$

Si l'on exclut les moments dans le volume L'M'N', on a

$$(52)\quad \frac{\partial(\psi+\chi)}{\partial(l-\lambda)} = 0, \quad \frac{\partial(\psi+\chi)}{\partial(m-\mu)} = 0, \quad \frac{\partial(\psi+\chi)}{\partial(n-\nu)} = 0.$$

Ces trois équations déterminent $l-\lambda$, $m-\mu$, $n-\nu$ par $x_x, \ldots, x_y$. Si l'on substitue les valeurs que l'on en tire dans la fonction ψ, elle devient homogène et du second degré en $x_x, \ldots, x_y$. En conséquence, nous pouvons écrire

$$(53)\quad \begin{cases} 2(\varphi+\chi) = 2f = c_{11}x_x^2 + 2c_{12}x_xy_y + 2c_{13}x_xz_z + \ldots + 2c_{16}x_xx_y \\ \qquad\qquad + c_{22}y_y^2 \qquad + 2c_{23}y_yz_z + \ldots + 2c_{26}y_yx_y, \\ \qquad\qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{cases}$$

où l'on a

$$(54)\quad X_x = -\frac{\partial f}{\partial x_x}, \quad \ldots, \quad Y_z = -\frac{\partial f}{\partial y_z}, \quad \ldots;$$

f est appelé le *potentiel élastique au sens étroit du mot.*

Il est clair que les résultats que l'on vient de déduire concordent complètement avec ceux de la page 298.

Mais la théorie des actions à distance permet de dépasser à un

Digitized by Google

point de vue important ces résultats de la théorie des actions immédiates. Puisque, dans celle-là, les paramètres C_{hk}, et par suite aussi c_{hk}, peuvent être calculés en partant de la loi des actions moléculaires et de la répartition des molécules dans l'espace, on peut, par des hypothèses particulières sur cette loi et cette répartition, établir des relations particulières entre les paramètres élastiques et comparer les résultats avec l'expérience. *Les observations peuvent ainsi servir à l'examen de certaines hypothèses particulières et, par suite, au développement de nos idées sur les actions moléculaires.*

La plus importante des spécialisations des hypothèses générales sur les actions moléculaires a déjà été indiquée; c'est l'hypothèse des *forces coïncidant avec la droite joignant les molécules et fonctions des distances seulement.* Elle conduit, comme Poisson et Cauchy l'ont montré (¹), sans faire aucune hypothèse particulière sur la disposition des molécules, aux six relations suivantes entre les paramètres c_{hk},

$$(55)\qquad \begin{array}{lll} c_{44} = c_{23}, & c_{55} = c_{31}, & c_{66} = c_{12}, \\ c_{56} = c_{14}, & c_{64} = c_{25}, & c_{45} = c_{36}, \end{array}$$

que nous appellerons, pour abréger, les relations de *Poisson et Cauchy.*

On obtient des relations encore plus particulières quand, comme Lord Kelvin, on fait des hypothèses déterminées sur la distribution des molécules (²).

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, les observations sont, en général, en contradiction avec les relations de *Poisson et Cauchy* (55) et, par suite, avec les conceptions qui sont à leur base; on ne peut donc renoncer à faire dépendre les actions mutuelles de l'orientation relative des molécules. Mais il semble pos-

---

(¹) A. Cauchy, *Exerc. de Math.*, t. III, p. 226; 1828 (n'est pas énoncée explicitement). S.-D. Poisson, *Mém. de l'Acad.*, t. XVIII, p. 115; 1842 (pour les cristaux à trois plans de symétrie rectangulaires seulement). Comp. : Clausius, *Pogg. Ann.*, t. LXXVI, p. 46, 1849; de Saint-Venant, *Savants étrangers*, t. XIV, p. 260; 1853.

(²) Lord Kelvin, *Proc. Roy. Soc. of Edinburgh*, t. XVI, p. 693; 1890; *Proc. Roy. Soc.*, t. LIV, p. 59; 1893. B. Élie, *Journ. de Phys.*, 2ᵉ série, t. V, p. 204; 1886.

Digitized by Google

sible que des spécialisations d'autre espèce conduisent à des relations qui soient confirmées par l'expérience, au moins dans certains cas.

10. *Les composantes de la dilatation.* — Si l'on compare les définitions (40) des six fonctions $x_x, \ldots, x_y$ avec les formules (23), page 286, pour des composantes de tenseur, on reconnaît que ce ne sont pas $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$, mais

$$x_x, \quad y_y, \quad z_z, \quad \frac{1}{2} y_z, \quad \frac{1}{2} z_x, \quad \frac{1}{2} x_y,$$

qui sont des composantes de tenseur. On pourrait douter s'il ne vaudrait pas mieux, comme le fait, par exemple, M. Christiansen [1], désigner par y_z, z_x, x_y les expressions

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z}\right), \quad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right), \quad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right).$$

Mais alors les formules (41) et (54), si symétriques, subiraient une modification déplaisante, dans le remplacement de Y_z, Z_x, X_y par $2Y_z$, $2Z_x$, $2X_y$, qui leur ferait donner, au lieu des composantes de tenseur de deuxième espèce, le double de ces composantes. Le facteur 2, supprimé aux y_z, z_x, x_y, se retrouverait ainsi aux Y_z, Z_x, X_y; la dissymétrie ne serait donc que déplacée.

On n'obtient des formules tout à fait symétriques que si l'on introduit, à la place des composantes de tenseur employées jusqu'ici A, B, C, A′, B′, C′, le système orthogonal A, B, C, rA′, rB′, rC′, où $r = \sqrt{2}$. On aurait alors, dans le cas qui nous occupe, les deux systèmes de composantes :

$$X_x, \quad Y_y, \quad Z_z, \quad rY_x, \quad rZ_x, \quad rX_y$$

et

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \quad \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \frac{1}{r}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right), \quad \frac{1}{r}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right), \quad \frac{1}{r}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right).$$

Mais le facteur, ou dénominateur, $\sqrt{2}$, qui figurerait dans les différentes formules, ainsi que la signification peu intuitive de ces

---

[1] C. Christiansen, *Elemente der theor. Phys.*, p. 98, Leipzig, 1896. *Comp.* aussi Todhunter and Pearson, *A History of Elasticity*, t. I, p. 881, Cambridge, 1886.

Digitized by Google

composantes de deuxième espèce, empêche de faire cette convention qui serait la plus avantageuse au point de vue exclusif de la forme.

Nous conservons donc la convention que nous avons faite, qui a l'avantage d'être d'accord avec un nombre assez considérable d'auteurs.

Pour ce qui concerne la signification géométrique des fonctions $x_x, \ldots, x_y$, on sait qu'en chaque point du corps x_x, y_y, z_z représentent les dilatations linéaires parallèles aux axes de coordonnées et y_z, z_x, x_y les décroissements des angles entre des éléments de lignes parallèles, avant la déformation, aux axes de coordonnées auxquels se rapportent les symboles. Le triple-tenseur, dont les composantes sont les quantités $x_x, \ldots, \frac{1}{2}x_y$, est donc représenté par trois dilatations linéaires $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ dans les trois directions perpendiculaires les unes aux autres, dont les angles ne varient pas par la déformation. On appelle ordinairement ces dilatations les *dilatations principales;* on désignera donc le triple-tenseur δ_1, δ_2, δ_3 comme celui des dilatations principales, ou plus brièvement comme le *triple-tenseur des dilatations.* Pour les $x_x, \ldots, \frac{1}{2}x_y$ le terme *composantes de la dilatation* est tout indiqué; on peut aussi, avec une petite inexactitude, l'appliquer au système $x_x \ldots, x_y$.

Pour pouvoir nous y référer, donnons encore quelques déformations, importantes pour l'observation, en fonction des composantes de la dilatation.

La *dilatation en volume* ϑ est :

$$\vartheta = x_x + y_y + z_z; \tag{56}$$

la *dilatation en surface*, normalement à l'axe des Z :

$$\theta_z = x_x + y_y. \tag{57}$$

La *dilatation linéaire* δ dans une direction dont les angles avec les axes de coordonnées avaient primitivement pour cosinus α, β, γ est

$$\delta = x_x\alpha^2 + y_y\beta^2 + z_z\gamma^2 + y_z\beta\gamma + z_x\gamma\alpha + x_y\alpha\beta; \tag{58}$$

l'accroissement η de l'angle entre les normales à deux plans qui avaient primitivement les cosinus directeurs $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ et $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$,

Digitized by Google

est donné par

$$(59)\quad \left\{\begin{aligned} \eta \sin\varphi = {} & 2(x_x\alpha_1\alpha_2 + y_y\beta_1\beta_2 + z_z\gamma_1\gamma_2) \\ & + y_z(\beta_1\gamma_2 + \gamma_1\beta_2) + z_x(\gamma_1\alpha_2 + \alpha_1\gamma_2) + x_y(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \\ & - (\delta_1 + \delta_2)\cos\varphi, \end{aligned}\right.$$

où δ_1 et δ_2 représentent les dilatations linéaires dans les directions primitives des deux normales, et φ l'angle de ces deux directions.

Quand ces normales coïncident avec deux axes de coordonnées (par exemple Y et Z), η devient égal à la composante correspondante de la dilatation (donc y_z, par exemple).

11. *Les paramètres de l'élasticité des cristaux* (¹). — Les expressions générales (41) des composantes de la pression en fonction des composantes de la dilatation contiennent, comme il a été dit page 298, vingt et un paramètres caractéristiques de la substance et du système de coordonnées employé. On les appelle les *constantes,* plus rarement les *coefficients d'élasticité* de la substance. On pourrait reprocher à ces noms leur manque total de couleur. Il serait plus expressif et tout à fait en harmonie avec la nomenclature usitée en chaleur et en électricité de les appeler les *coefficients de résistance élastique.*

S'il est sans doute impossible de se débarrasser à présent, dans le système fondamental (41), du terme neutre de *constantes d'élasticité,* il serait cependant recommandable, dans toutes les lois qui expriment une modification élastique, que ce soit d'une longueur, d'un angle, d'une surface ou d'un volume, par une force, d'appeler *résistance élastique à cette modification* la combinaison des c_{hk} qui figure dans la formule *comme diviseur de la force* et a toujours les dimensions d'une constante d'élasticité. Ainsi, par exemple, dans la formule bien connue de l'allongement d'un prisme par un poids P,

$$(60)\qquad \delta L = \frac{P.L}{E.Q},$$

(¹) W. Voigt, *Abh. der Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen*, t. XXXVI, p. 40; 1890. — *Wied. Ann.*, t. XLI, p. 715; 1890. — *Die fundamentalen phys. Eigenschaften, etc.*, p. 137, u. f.

Digitized by Google

le dénominateur E (connu généralement sous le nom de *coefficient d'élasticité* ou de *module d'Young*) devrait être appelé la *résistance* (spécifique) *à l'allongement* de ce prisme.

La résolution des équations (41) par rapport aux composantes de la dilatation fournit des expressions que nous écrivons sous la forme :

$$(61) \qquad -x_x = s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{13}Z_z + s_{14}Y_z + s_{15}Z_x + s_{16}X_y.$$

Les s_{hk} sont ici certains rapports de déterminants des c_{hk}, entre lesquels, par suite des relations

$$c_{hk} = c_{kh},$$

existent les relations

$$(62) \qquad s_{hk} = s_{kh},$$

qui réduisent leur nombre à 21.

Ces formules (61), réciproques des formules (41), sont le point de départ de la théorie des déformations pratiquement les plus importantes; elles forment, en conséquence, aussi la base de la théorie de toutes les méthodes d'observation importantes; les mesures conduisent donc toujours d'abord aux paramètres s_{hk}, desquels on ne tire les constantes d'élasticité proprement dites que par des calculs souvent très compliqués.

Comme, dans ces calculs, l'erreur probable de la détermination augmente extrêmement, il semble rationnel de caractériser les milieux élastiques par leurs s_{hk} plutôt que par leurs c_{hk}.

La grande importance de ces nouveaux paramètres, qui découle de ce qui vient d'être dit, justifie une dénomination particulière. Puisque les s_{hk}, en leur qualité de facteurs de proportionnalité dans les expressions des composantes de la dilatation, mesurent celles-ci, le rapporteur a proposé pour eux le nom de *modules d'élasticité,* qui est dès à présent en usage dans une certaine mesure en Allemagne.

D'une manière générale il est recommandable, quand une modification élastique observable est exprimée par la force, d'appeler *module de cette modification* la combinaison des c_{hk} ou des s_{hk} qui figure *comme facteur de cette force* et qui a toujours les

Digitized by Google

dimensions d'un module d'élasticité. Si nous écrivons, par exemple, l'équation (60) pour l'allongement d'un prisme sous la forme

$$(63) \qquad \delta L = \frac{D.P.L}{Q},$$

D sera le module de l'allongement (pour une traction longitudinale) dans le prisme considéré.

Les modules d'élasticité et les résistances élastiques sont donc réciproques de la même manière que les résistivités et les conductivités pour la chaleur et l'électricité.

Dans (53) l'expression du potentiel élastique est donnée en fonction des composantes de la dilatation; ses paramètres sont les constantes d'électricité. A l'aide des équations (61) on peut d'abord former la forme quadratique symétrique dans les deux espèces de composantes de tenseur

$$(64) \qquad -2f = X_x x_x + Y_y y_y + Z_z z_z + Y_z y_z + Z_x z_x + X_y x_y.$$

Voir l'expression (21) (p. 286), et l'on en tire immédiatement

$$(65) \qquad \left\{ \begin{array}{l} 2f = s_{11} X_x^2 + 2 s_{12} X_x Y_y + 2 s_{13} X_x Z_z + \ldots + 2 s_{16} X_x X_y \\ \qquad\qquad + \quad s_{22} Y_y^2 \quad + 2 s_{23} Y_y Z_z + \ldots + 2 s_{26} Y_y X_y \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$$

Le nombre des modules et des constantes d'élasticité qui se manifestent dans ce qui précède est *vingt et un*. Remarquons cependant que ce dénombrement est fait suivant un autre principe que celui qui donne *trois* pour le nombre des coefficients de résistance ou de conductibilité en chaleur ou en électricité. La première évaluation suppose un système de coordonnées *quelconque*, la deuxième un système *tout particulier*, celui des axes principaux. Pour des systèmes de coordonnées quelconques, le nombre des constantes thermiques ou électriques est six, le système des axes principaux exigeant pour sa définition trois de ces six constantes.

On peut aussi rapporter les équations (41) ou (61) à un système d'axes particulier, choisi comme le système des axes principaux,

Digitized by Google

qui est défini par trois relations entre les paramètres. Le nombre de ceux-ci se réduit alors de vingt et un à *dix-huit*. Il va de soi qu'une fois le système des axes principaux introduit par trois relations entre les constantes d'élasticité, on ne doit introduire que les équations entre les modules qui *s'en déduisent* et point d'autres, et inversement.

Désignons les axes principaux d'élasticité par X_0, Y_0, Z_0, les paramètres qui leur sont rapportés par c^0_{hk} et s^0_{kh}. Nous parlerons plus loin des principes suivant lesquels on procédera au choix d'un système d'axes principaux élastiques.

L'introduction des axes principaux présente un avantage sensible, surtout dans certaines recherches générales. Pour traiter des problèmes particuliers, par exemple la déformation des prismes taillés dans une orientation quelconque dans un cristal, il est, au contraire, généralement plus avantageux de choisir le système des coordonnées X, Y, Z de telle manière que les conditions à la surface prennent, dans ce problème, une forme particulièrement simple. Il s'agit, dans ces cas, d'exprimer par ceux du système principal X_0, Y_0, Z_0 les paramètres s_{hk} et c_{hk}, qui se rapportent au système quelconque X, Y, Z et qui peuvent, là où la clarté l'exige, être appelés *paramètres secondaires*.

Ce problème est résolu de la manière la plus simple au moyen du potentiel élastique f, exprimé en (53) par les composantes de la dilatation, en (65) par les composantes de la pression et que l'on commence par former en le rapportant aux axes principaux X_0, Y_0, Z_0. Si l'on transforme ensuite, au moyen des propriétés connues de transformation des composantes de tenseurs, les composantes de la pression ou de la dilatation dans le système quelconque x, y, z, on obtient une forme semblable à (53) ou (65), dans laquelle, au lieu des c_{hk} ou s_{hk}, se trouvent des fonctions linéaires de tous les c^0_{hk} ou s^0_{hk}.

Les relations que l'on obtient ainsi entre les deux espèces de paramètres sont en général très compliquées. Qu'il suffise de donner ici les formules pour les modules, les seules importantes pour les applications.

Si l'on désigne par d_{mn} ce que deviennent les coefficients δ_{mn} dans (15) et (16) (p. 285), quand on remplace dans les trois premières colonnes r par 2, et dans les trois dernières par 1, les mo-

Digitized by Google

dules secondaires exprimés par les modules principaux sont [1]

$$(66) \qquad s_{hk} = \sum_m \sum_n s^0_{mn} d_{mh} d_{nk} \qquad \left.\begin{matrix} h, k \\ m, n \end{matrix}\right\} = 1, 2, 3, \ldots, 6.$$

Pour les constantes, on a des équations de même forme avec une signification partiellement changée des facteurs d.

THÈSES.

Une définition, commode sous tous les rapports, des arguments déterminant la déformation paraît impossible. La notation proposée par Kirchhoff semble mériter la préférence, pour son caractère intuitif et maniable et son analogie avec les symboles de Neumann pour les composantes de la pression, ainsi que pour la symétrie qu'elle donne aux formules.

Il n'y a pas de raison pour favoriser, comme on le fait généralement, les constantes d'élasticité au détriment des modules. Il n'y en a pas davantage pour donner aux constantes d'élasticité des noms qui n'expriment autre chose que leur place dans l'expression du potentiel.

Dans des lois particulières destinées à la comparaison avec les résultats expérimentaux, il est désirable de caractériser sans ambiguïté les facteurs dépendant des paramètres élastiques, suivant leur place dans la formule, comme des résistances ou des modules.

IV. — Introduction des éléments de symétrie des cristaux.

12. *Les éléments de symétrie indépendants des* 32 *groupes de cristaux.* — La base de la spécialisation des formules générales précédentes conforme aux propriétés des différents groupes de cristaux est la règle tirée de l'expérience, et, sans doute, énoncée explicitement pour la première fois par F. Neumann [2], d'après laquelle *tout élément de symétrie qui se manifeste dans les*

---

[1] W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 404 : *Theoretische Studien über die Elasticitäts-verhältnisse der Krystalle; Abh. der Ges. d. Wiss. z. Göttingen*, t. XXXIV, 1887.

[2] Fr. Neumann, *Vorlesungen;* des indications sur cette question se trouvent dans *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 177 et suiv.; 1834.

Digitized by Google

phénomènes de croissance et de dissolution d'un cristal intervient aussi dans tous les autres phénomènes physiques dont il est le siège.

Comme il résulte parfois des lois particulières de ces phénomènes d'autres éléments de symétrie qui se superposent à ceux de la forme, on peut exprimer cette règle hypothétique, en disant que, *de tous les phénomènes physiques dont un cristal est le siège, ceux de la croissance et de la dissolution possèdent la plus basse symétrie.*

D'après cette proposition, il est impossible de déduire de la symétrie d'une autre propriété physique la symétrie complète de la forme d'un cristal, comme cela a été tenté quelquefois.

Les premières applications de cette règle à l'élasticité des cristaux ont été faites par Fr. Neumann lui-même, et ont été répétées, sous une forme simplifiée, par Kirchhoff ([1]). Il ne s'agissait à cette époque, où les observations faisaient encore totalement défaut, que de grouper les exemples les plus importants. Leur nombre a été augmenté ultérieurement par le rapporteur ([2]) et par Aron ([3]). Cette question a été traitée systématiquement pour la première fois par Minnigerode ([4]); mais les procédés tirés de la théorie des groupes qu'il met en œuvre sont quelque peu disproportionnés avec la simplicité du problème. Nous montrerons dans la suite comment les formules de l'élasticité (et, d'une manière semblable, celles des autres parties de la physique des cristaux) peuvent être établies pour tous les groupes de cristaux par des procédés tout à fait élémentaires. L'espace nous manque pour donner autre chose qu'une simple esquisse, mais elle suffira, je l'espère, à une vue d'ensemble de la question.

La symétrie de la forme, on le sait, consiste dans la propriété du cristal, amené par des réductions convenables de ses dimensions linéaires à une forme normale déterminée, de pouvoir se superposer à lui-même par certaines opérations géométriques (rotation, réflexion dans un miroir, inversion par rapport à un

---

([1]) G. Kirchhoff, *Mechanik*, p. 390, Leipzig; 1870.

([2]) W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 275; 1882.

([3]) H. Aron, *Wied. Ann.*, t. XX, p. 272; 1883.

([4]) B. Minnigerode, *Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen*, p. 195, 374, 484; 1884.

Digitized by Google

centre), de telle façon que les directions de la première position coïncident toutes avec des directions de la deuxième position qui leur sont équivalentes au point de vue des phénomènes de croissance et de dissolution.

Or, la règle développée au commencement revient à dire que des positions équivalentes au point de vue de la *forme* le sont aussi quant aux *propriétés physiques,* de sorte que deux actions déterminantes primaires (par exemple deux déformations) qui se superposent dans ces transformations ont toujours comme conséquence deux phénomènes secondaires (par exemple deux systèmes de pressions) qui se superposent également.

Pour appliquer commodément cette règle dans les différentes parties de la physique des cristaux, il est avantageux de former une fois pour toutes un Tableau des éléments de symétrie *indépendants* qui caractérisent les différents groupes [1]. *Ces éléments seuls* interviennent dans les questions de Physique; la réunion de *tous* les éléments de symétrie d'un groupe n'est utile qu'en Cristallographie, et est plutôt un élément de confusion que de clarté dans les problèmes que nous traitons ici.

Pour les caractères des différents éléments de symétrie, nous renvoyons à un Traité quelconque de Cristallographie. Nous représentons l'existence d'un *centre de symétrie* par le symbole C, celle d'un *axe de symétrie* d'ordre n par A^n et d'un *axe de mirage* [2] d'ordre n par S^n, celle d'un *plan de symétrie* par P.

Nous supposons un système d'axes principaux qui coïncident autant que possible avec des axes de symétrie ou sont perpendiculaires à des plans de symétrie. L'axe des coordonnées, qui est ainsi en rapport avec un élément de symétrie, est marqué par un index inférieur au symbole de cet élément. A_z^3, par exemple, signifie que l'axe des z est un axe de symétrie ternaire; P_x que l'axe des

---

(1) W. Voigt, *Komp. d. theor. Physik,* Bd I, p. 133, Leipzig, 1895; *Die fundamentalen phys. Eigenschaften,* etc., p. 191.

(2) *Spiegelaxe.* Cet élément de symétrie correspond à la définition suivante : Une rotation de $\frac{\pi}{n}$, *et* un mirage par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe reproduisent le solide. On pourrait dire aussi bien *plan de mirage d'ordre n.* Exemple : la droite joignant le milieu de deux arêtes opposées d'un tétraèdre régulier est un axe de mirage d'ordre 2, par le jeu duquel un sommet reproduit successivement les trois autres. (*Note du Trad.*)

Digitized by Google

x est perpendiculaire à un plan de symétrie. Quand le groupe de cristaux possède un axe de symétrie en évidence, on le fait toujours coïncider avec l'axe des z; en deuxième ligne on favorise l'axe des x.

Développant ce qui a été dit page 306, nous remarquons que dans tous les groupes de cristaux dans lesquels le système de coordonnées principal est complètement fixé par les principes que l'on vient d'indiquer, les trois relations entre les paramètres élastiques, mentionnées page 306, qui réduisent leur nombre de 21 à 18, sont par cela même introduites. On verra qu'il n'y a que deux groupes où le système des axes principaux reste tout à fait arbitraire d'après ces conventions, et que, dans trois autres, l'un des axes seulement est fixé. Le procédé purement cristallographique pour la fixation du système des axes principaux d'élasticité suffit donc dans les cas de beaucoup les plus nombreux.

Quant au classement des 32 groupes de cristaux, nous adoptons, comme précédemment, une proposition faite par M. Schoenflies [1], qui paraît très heureuse.

Dans les groupes holoédriques de quelques systèmes on trouve deux indications différentes d'éléments de symétrie indépendants. Elles sont *équivalentes,* parce que, comme on le reconnaît facilement, un centre de symétrie, un plan de symétrie et un axe de symétrie binaire perpendiculaire à ce plan ont entre eux des rapports tels que la présence de deux de ces éléments a comme conséquence celle du troisième. Ces formes ont été notées toutes deux dans le Tableau suivant pour faire reconnaître plus clairement les rapports entre les groupes holoèdres et ceux qui ne le sont pas.

ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE GÉNÉRAUX INDÉPENDANTS.

Système anorthique.

1. Holoédrie C.
2. Hémiédrie —.

Système clinorhombique.

3. Holoédrie CA_z^2 de CP_z.
4. Hémiédrie P_z.
5. Hémimorphisme A_z^2.

---

[1] SCHOENFLIES, *Krystallsysteme u. Krystallstructur,* p. 146, 147; 1891.

Digitized by Google

Système orthorhombique.

6. Holoédrie $CA_z^2 A_x^2$ ou $CA_z^2 P_x$.
7. Hémiédrie $A_z^2 A_x^2$.
8. Hémimorphisme $A_z^2 P_x$.

Système rhomboédrique.

9. Holoédrie $CA_z^3 A_x^2$ ou $CA_z^3 P_x$.
10. Hémiédrie énantiomorphe $A_z^3 A_x^2$.
11. Hémiédrie hémimorphe $A_z^3 P_x$.
12. Hémiédrie paramorphe CA_z^3.
13. Tétartoédrie A_z^3.

Système quadratique.

14. Holoédrie $CA_z^4 A_x^2$ ou $CA_z^4 P_x$.
15. Hémiédrie énantiomorphe $A_z^4 A_x^2$.
16. Hémiédrie hémimorphe $A_z^4 P_x$.
17. Hémiédrie paramorphe CA_z^4.
18. Tétartoédrie A_z^4.
19. Hémiédrie avec axe de mirage $S_z^2 A_x^2$.
20. Tétartoédrie avec axe de mirage S_z^2.

Système hexagonal.

21. Holoédrie $CA_s^6 A_x^2$ ou $CA_z^6 P_x$.
22. Hémiédrie énantiomorphe $A_z^6 A_x^2$.
23. Hémiédrie hémimorphe $A_z^6 P_x$.
24. Hémiédrie paramorphe CA_z^6.
25. Tétartoédrie A_z^6.
26. Hémiédrie avec axe ternaire $A_z^3 P_z A_x^2$.
27. Tétartoédrie avec axe ternaire $A_z^3 P_z$.

Système cubique.

28. Holoédrie $CA_z^4 A_x^4$.
29. Hémiédrie énantiomorphe $A_z^4 A_y^4$.
30. Hémiédrie hémimorphe $S_x^2 S_y^2$.
31. Hémiédrie paramorphe $CA_x^2 \backsim A_y^2 \backsim A_z^2$.
32. Tétartoédrie $A_x^2 \backsim A_y^2 \backsim A_z^2$.

Dans les deux derniers groupes le signe $\backsim$ représente l'équivalence des trois axes de symétrie normaux les uns aux autres.

Le Tableau précédent montre l'extrême variété et le caractère néanmoins simple et ordonné des relations de symétrie qui sont à la base de l'étude physique des cristaux.

Digitized by Google

L'application du principe exposé au début pour la spécialisation de n'importe quelle formule générale aux groupes particuliers est particulièrement simple lorsque cette formule peut se réduire à une seule fonction scalaire. Comment une telle fonction peut être introduite dans certains cas même lorsqu'en principe il s'agit de vecteurs ou de tenseurs, cela résulte de ce qui a été dit page 285.

Dans le cas de l'élasticité nous avons déjà rencontré des fonctions scalaires douées d'une signification physique qui permettent cette opération. Page 299, le potentiel élastique Φ, au sens large du mot, a été introduit; à la même page il a été décomposé en trois parties φ, χ, ψ de caractère différent qui sont naturellement, comme Φ, des scalaires et finalement on en a déduit le potentiel élastique f au sens étroit du mot. φ et f ont la même forme et ne se distinguent que par les valeurs des paramètres.

Toutes ces fonctions ne changent pas de signe quand on renverse les directions de tous les axes.

Pour φ, χ, f cela est évident d'après leurs définitions contenues dans (47), (49), (53); mais cela est vrai aussi pour ψ qui, d'après (48), a une forme bilinéaire en $x_x, \ldots, x_y$ et $l - \lambda$, $m - \mu$, $n - \nu$, parce que les deux espèces d'arguments qui y figurent possèdent individuellement la propriété de garder leur signe quand on renverse le sens de tous les axes de coordonnées.

D'après ce qui a été dit page 308 *il se superpose donc toujours, tant pour les phénomènes visibles de l'élasticité que pour les rotations moléculaires invisibles qui les accompagnent, un centre de symétrie aux éléments de symétrie cristallographiques.* En conséquence, le Tableau ci-avant se simplifie d'une manière notable; un grand nombre de groupes deviennent équivalents pour les phénomènes élastiques et se confondent en *groupes supérieurs.* Car d'une part les plans de symétrie sont maintenant équivalents aux axes binaires qui leur sont normaux et de l'autre les axes de mirage sont équivalents aux axes de symétrie d'ordre deux fois plus élevé. En supprimant le symbole C commun à tous les groupes et sans signification nous obtenons le Tableau suivant [1] :

---

[1] W. Voigt, *Kompendium*, p. 134; *Die fundamentalen phys. Eigenschaften*, etc., p. 193.

Digitized by Google

ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE INDÉPENDANTS DES PHÉNOMÈNES CENTRÉS.

	Système anorthique.
1, 2	Pas d'élément de symétrie.
	Système clinorhombique.
3, 4, 5	A_z^2.
	Système orthorhombique.
6, 7, 8	$A_z^2 A_x^2$.
	Système rhomboédrique.
9, 10, 11	$A_z^3 A_x^2$,
12, 13	A_z^3.
	Système quadratique.
14, 15, 16, 19	$A_z^4 A_x^2$,
17, 18, 20	A_z^4.
	Système hexagonal.
21, 22, 23, 26	$A_z^6 A_x^2$,
24, 25, 27	A_z^6.
	Système cubique.
28, 29, 30	$A_z^4 A_y^4$,
31, 32	$A_x^2 \backsim A_y^2 \backsim A_z^2$.

Les 32 *groupes de cristaux se réduisent donc dans les phénomènes centrés à* 11 *groupes supérieurs qui sont tous caractérisés par leurs axes de symétrie seulement.*

13. *Spécialisation du potentiel élastique pour les différents groupes de cristaux.* — Nous rattachons les considérations qui suivent à la fonction f qui est exprimée dans (53) par les constantes d'élasticité, dans (65) par les modules.

Le meilleur procédé pour spécialiser ce potentiel, dans les différents groupes supérieurs de cristaux, consiste à chercher d'abord les relations entre les paramètres c_{hk}, ou s_{hk} dans les cas les plus simples, où un seul axe, l'axe des z par exemple, est un axe de symétrie d'ordre n. Cela se fait en transformant le potentiel dans un nouveau système de coordonnées qui a tourné, à partir

Digitized by Google

du premier, d'un angle de $2\pi/n$ autour de l'axe de symétrie et en égalant, terme à terme, l'expression ainsi obtenue à l'expression primitive. Ceci revient simplement à appliquer les formules générales de transformation pour les constantes et les modules à cette rotation du système de coordonnées et à égaler chaque c_{hk} ou s_{hk} ainsi obtenu au c^0_{hk} ou s^0_{hk} rapporté au système primitif. Pour les modules (66) représente la formule de transformation nécessaire; celle qui est valable pour les constantes s'en distingue, comme on le voit facilement, par des valeurs en partie différentes des coefficients d_{mn}.

Après avoir formé un Tableau des relations entre les paramètres pour $n = 2, 3, 4, 6$ on peut passer de l'axe des z à l'axe des x par une permutation cyclique d'une unité entre les indices 1, 2, 3 d'une part et 4, 5, 6 de l'autre. Cette permutation n'est nécessaire que pour $n = 2$ et $n = 4$. On obtient de même (pour $n = 2$) les formules valables pour l'axe des y comme axe de symétrie.

A l'aide de ces relations on peut, sans aucun calcul, former les systèmes des paramètres, constantes principales c^0_{hk} et modules principaux s^0_{hk} rapportés aux axes principaux X_0, Y_0, Z_0 en combinant simplement les formules valables pour les différents éléments de symétrie. Dans le dernier groupe supérieur (31, 32) on doit tenir compte, en outre, de l'équivalence des trois axes de coordonnées en égalant les paramètres c^0_{hk} ou s^0_{hk} qui se transforment les uns dans les autres par la permutation cyclique des indices 1, 2, 3 ou 4, 5, 6.

L'espace ne nous permet pas de caractériser tous les groupes supérieurs du Tableau II par leurs c^0_{hk} ou s^0_{hk}.

Nous donnerons ici ces constantes et modules en vue de quelques applications ultérieures dans les quatre cas seulement où l'axe des z est un axe de symétrie d'ordre 2, 3, 4 ou 6.

3. *Systèmes des constantes et modules d'élasticité dans les cas des différentes espèces d'axe de symétrie.*

$$A^2_{\underline{2}} \quad \begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & c_{26} \\ & & c_{33} & 0 & 0 & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & 0 \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & s_{16} \\ & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & s_{26} \\ & & s_{33} & 0 & 0 & s_{36} \\ & & & s_{44} & s_{45} & 0 \\ & & & & s_{55} & 0 \\ & & & & & s_{66} \end{matrix}$$

Digitized by Google

$$A_z^3 \quad \begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & -c_{25} & 0 \\ & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & c_{25} & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & c_{25} \\ & & & c_{44} & & c_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{array} \qquad \begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & -s_{25} & 0 \\ & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & s_{25} & 0 \\ & & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & s_{44} & 0 & 2s_{25} \\ & & & & s_{44} & 2s_{14} \\ & & & & & 2(s_{11}-s_{12}) \end{array}$$

$$A_z^4 \quad \begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & -c_{16} \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{array} \qquad \begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & s_{16} \\ & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & -s_{16} \\ & & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & s_{44} & 0 & 0 \\ & & & & s_{44} & 0 \\ & & & & & s_{66} \end{array}$$

$$A_z^6 \quad \begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{array} \qquad \begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & s_{44} & 0 & 0 \\ & & & & s_{44} & 0 \\ & & & & & 2(s_{11}-s_{12}) \end{array}$$

Il en résulte, par exemple, pour le groupe supérieur (9, 10, 11) caractérisé par l'existence simultanée de A_z^3 et A_x^2, le schéma

$$A_z^3 A_x^2 \quad \begin{array}{cccccc} c_{11}^0 & c_{12}^0 & c_{13}^0 & c_{14}^0 & 0 & 0 \\ & c_{11}^0 & c_{12}^0 & -c_{14}^0 & 0 & 0 \\ & & c_{33}^0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44}^0 & 0 & 0 \\ & & & & c_{44}^0 & c_{14}^0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11}^0-c_{12}^0) \end{array} \qquad \begin{array}{cccccc} s_{11}^0 & s_{12}^0 & s_{13}^0 & s_{14}^0 & 0 & 0 \\ & s_{11}^0 & s_{13}^0 & -s_{14}^0 & 0 & 0 \\ & & s_{33}^0 & 0 & 0 & 0 \\ & & & s_{44}^0 & 0 & 0 \\ & & & & s_{44}^0 & 2s_{14}^0 \\ & & & & & 2(s_{11}^0-s_{12}^0) \end{array}$$

L'opération analogue, effectuée pour tous les onze groupes supérieurs du Tableau de la page 314, montre qu'à deux reprises deux d'entre eux se comportent de la même manière, et que, par conséquent, pour le potentiel élastique f il n'existe que neuf groupes supérieurs différents. Les nombres de leurs constantes sont les suivants :

Système	anorthique.....	(1, 2)	21 constantes
»	clinorhombique..	(3, 4, 5)	13 »
»	orthorhombique.	(6, 7, 8)	9 »
»	rhomboédrique..	(9, 10, 11)	6 »
»	» ..	(12, 13)	7 »
»	quadratique.....	(14, 15, 16, 19)	6 »
»	»	(17, 18, 20)	7 »
»	hexagonal.....	(21 à 27)	5 »
»	cubique.....	(28 à 32)	3 »

Digitized by Google

Les schémas précédents permettent aussi d'écrire facilement les formes particulières des expressions des composantes de la pression et de la dilatation (41) et (61), pour chacun des groupes. Par exemple, pour le groupe supérieur important (9, 10, 11), le système (61) prend la forme

$$(67)\quad \left\{\begin{aligned}
-x_x^0 &= s_{11}^0 X_x^0 + s_{12}^0 Y_y^0 + s_{13}^0 Z_z^0 + s_{14}^0 Y_z^0,\\
-y_y^0 &= s_{12}^0 X_x^0 + s_{11}^0 Y_y^0 + s_{13}^0 Z_z^0 - s_{14}^0 Y_z^0,\\
-z_z^0 &= s_{13}^0 X_x^0 + s_{13}^0 Y_y^0 + s_{33}^0 Z_z^0,\\
-y_z^0 &= s_{14}^0 X_x^0 - s_{14}^0 Y_y^0 + s_{44}^0 Y_z^0,\\
-z_x^0 &= s_{44}^0 Z_x^0 + 2 s_{14}^0 X_y^0,\\
-x_y^0 &= 2 s_{14}^0 Z_x^0 + 2(s_{11}^0 - S_{12}^0) X_y^0.
\end{aligned}\right.$$

On remarque que, d'après le Tableau page 316, les schémas des constantes d'élasticité diffèrent de ceux des modules. Ce (petit) inconvénient est une conséquence directe des définitions usuelles des composantes de la pression et de la dilatation. On peut l'éviter en se servant des composantes orthogonales X_x, Y_y, Z_z, rY_z, rZ_x, rX_y et x_x, y_y, z_z, $\frac{y_z}{r}$, $\frac{z_x}{r}$, $\frac{x_y}{r}$, que nous avons mentionnées page 302 et dont l'emploi peut être recommandable dans certaines recherches générales [1]. Mais pour des problèmes de Physique particuliers, on n'abandonnera guère la notation usuelle, conformément à la remarque page 302.

Signalons ici cette propriété de la méthode esquissée ci-dessus de s'appliquer, aussi bien qu'au potentiel élastique f, aux fonctions φ, ψ, χ introduites page 299. Les deux dernières présentent un intérêt particulier parce que, d'après les équations (52), elles déterminent les rotations des molécules relatives aux éléments de volume pour les déformations élastiques ordinaires.

Pour le groupe supérieur (9, 10, 11), par exemple, caractérisé par $A_z^3 A_x^2$, on a, pour les constantes β_{hk} et γ_{hk}, les schémas suivants :

$$\begin{matrix}
\beta_{11} & -\beta_{11} & 0 & \beta_{14} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -\beta_{14} & -\beta_{11} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{matrix}
\qquad
\begin{matrix}
\gamma_{11} & 0 & 0 \\
 & \gamma_{11} & 0 \\
 & & \gamma_{33}
\end{matrix}$$

---

[1] W. Voigt, *Kompendium*, p. 139.

Digitized by Google

Il en résulte, d'après (52), les lois suivantes pour les rotations moléculaires :

$$\gamma_{11}(l-\lambda)+\beta_{11}(x_x-y_y)+\beta_{14}y_z=0,$$
$$\gamma_{11}(m-\mu)-\beta_{14}z_x-\beta_{11}x_y=0,$$
$$\gamma_{33}(n-\nu)=0.$$

Les molécules ne tournent donc autour de l'axe ternaire qu'avec l'élément de volume. En outre le phénomène dépend de deux constantes $\frac{\beta_{11}}{\gamma_{11}}$ et $\frac{\beta_{14}}{\gamma_{11}}$, qui ne peuvent être déduites d'observations sur l'élasticité.

On ne connaît pas, jusqu'à présent, de phénomènes au moyen desquels on puisse déterminer leur valeur. Pourtant ceux de la formation des surfaces de glissement, sont vraisemblablement en rapport avec ces rotations moléculaires. Elles jouent aussi un rôle, certainement, dans les phénomènes piézoélectriques et dans l'électrostriction. En outre, la théorie montre que, si l'on ne suppose pas infiniment petits les moments d'inertie des masses élémentaires appelées *molécules,* et que l'on en tienne compte au contraire dans les formules (36), certaines vibrations dans les cristaux ont une vitesse de propagation qui dépend de la période. Cette dépendance vraisemblablement très faible sera-t-elle un jour décelée par l'expérience? Cette question reste actuellement ouverte.

THÈSES.

Il suffit, pour l'objet de la physique des cristaux, de considérer les seuls éléments de symétrie indépendants les uns des autres.

Par suite des conventions faites sur les composantes de la pression et de la dilatation, les schémas des constantes d'élasticité prennent des formes différentes de ceux des modules. On peut les faire concorder en introduisant les composantes orthogonales définies page 302.

Mais cette manière de faire présente, d'autre part, des inconvénients qui empêchent de la recommander.

Digitized by Google

V. — Résumé de la théorie des méthodes d'observation.

14. *Problèmes généraux de l'expérimentation sur l'élasticité des cristaux.* — Le premier problème sur l'élasticité des cristaux qui pouvait être posé à l'expérimentation, et qui lui a été posé en effet, est d'établir *si, au point de vue de l'élasticité, les cristaux se distinguent réellement d'une manière sensible des corps isotropes.*

Cette question a été tranchée, on le sait, dans le sens affirmatif par les observations de Savart [1] sur les lignes nodales de plaques vibrantes en cristal de roche. En montrant qu'une plaque circulaire parallèle à l'axe optique donne des figures nodales différentes quand on procède à la même excitation en différents points du bord, il établit sans aucune mesure l'anisotropie élastique de la matière. Savart ne put tirer de ses expériences des conclusions théoriques plus étendues pour cette raison qu'à cette époque les équations fondamentales de l'élasticité pour un corps comme le quartz n'étaient pas encore établies.

L'anisotropie élastique des cristaux une fois établie, le besoin de déterminations numériques se fit sentir, d'autant plus que, dans l'intervalle, les théories construites sur les deux bases developpées dans la deuxième Partie avaient abouti à des résultats différents. L'observation quantitative avait manifestement à répondre d'abord à la question suivante :

a. La théorie la plus générale, reposant sur vingt et une constantes, comprend-elle toutes les observations, ou celles-ci exigent-elles, pour leur représentation, des bases encore plus générales?

Ensuite, si cette théorie est toujours d'accord avec l'expérience :

b. Tous les groupes de cristaux qui peuvent être distincts au point de vue de l'élasticité, d'après la théorie générale, le sont-ils réellement?

---

(1) F. Savart, *Ann. de Chimie,* t. XL, p. 5; 1821. *Mém. de l'Acad.,* t. IX, p. 405: 1830.

Digitized by Google

Cette question est une partie d'une autre qui se pose dans toutes les branches de la physique des cristaux, à savoir si tous les phénomènes possibles d'après la symétrie existent réellement. Rappelons que la réponse donnée jusqu'à présent par l'expérience n'est nullement affirmative. Dans la conduction de la chaleur et de l'électricité, certains groupes de cristaux se séparent, d'après leurs symétries, de l'ensemble appartenant à un système et admettent des propriétés *rotatoires* que les autres n'admettent pas (1). Mais il n'a pas été possible jusqu'à présent de mettre en évidence, dans un cristal quelconque, ces effets rotatoires (2). Il en est de même des effets piézomagnétiques qui, d'après la symétrie, sont possibles dans un grand nombre de groupes de cristaux, mais n'ont pas été observés pour un seul d'entre eux (3).

Dans ces deux cas, des différences théoriquement possibles entre différents groupes semblent ne pas exister réellement, et ce résultat donne un intérêt particulier à la question formulée en *b*. Il s'y rattache une autre question qui a avec celle-là une parenté étroite, mais que nous formulerons séparément pour plus de clarté :

c. Dans la même substance, toutes les constantes dont la théorie générale admet l'indépendance sont-elles réellement indépendantes?

Relativement à cette question, on doit observer notamment que, quoique la théorie moléculaire *générale* conduise aux mêmes résultats que la théorie des actions immédiates, sa spécialisation, d'après la page 301, donne les six relations suivantes entre les vingt et une constantes indépendantes de la théorie générale :

$$(68)\qquad \begin{cases} c_{23} = c_{44}, & c_{31} = c_{55}, & c_{12} = c_{66}, \\ c_{14} = c_{56}, & c_{25} = c_{64}, & c_{36} = c_{45}. \end{cases}$$

La démonstration de toutes ces relations ou de quelques-unes d'entre elles permettrait de simplifier et, par suite, de corriger les

(1) G.-G. Stokes, *Camb. and Dubl. Math. Journ.*, t. VI, p. 233; 1851.

(2) Ch. Soret, *Arch. Sciences phys. et nat.*, t. XXIX, p. 355, 1893; t. XXXII, p. 631, 1894.

(3) Les formules qui s'y rapportent seront publiées prochainement dans les *Annales de Drude*.

Digitized by Google

conceptions de la théorie moléculaire la plus générale, ce qui serait manifestement un résultat de grande importance théorique.

A côté de ces questions générales se pose naturellement le problème de la détermination numérique des paramètres élastiques en vue des applications. Citons, parmi les branches de la Science pour lesquelles la connaissance de semblables paramètres est indispensable, la Thermoélasticité (1), la Piézoélectricité (2), l'Électrostriction (3) et l'Optique de corps déformés (4) ou soumis à l'action de champs électriques (5).

Pour faire servir les déterminations numériques au contrôle et, éventuellement, à la correction de la théorie, celle-ci doit d'abord être appliquée à des cas particuliers accessibles à l'observation; il faut donc faire la théorie particulière de quelques méthodes d'observation. Les plus importants des résultats acquis dans cette direction seront rassemblés dans les Chapitres suivants. L'espace ne permet pas de donner la déduction des formules; elles se présentent ainsi d'une manière un peu décousue. Mais il a paru nécessaire de les communiquer pour donner une idée *des modules qui se rencontrent dans les phénomènes observés et de quelle manière ils se présentent*. Nous reconnaîtrons qu'il n'y en a qu'un petit nombre qui jouent un rôle dans les lois des plus importantes des phénomènes élastiques observables.

15. *Déformations homogènes dans les cristaux*. — Le cas le plus simple que l'on puisse imaginer de la déformation d'un cristal, ou d'une préparation faite avec un cristal, est celui où les composantes de la dilatation ont les mêmes valeurs en tout point du corps. On l'appelle le cas de la *déformation homogène*. La théorie de ce phénomène particulier est donnée immédiatement

(1) Théorie générale par W. Thomson, *Quart. Journ. of Math.*, t. I, p. 57, 1857; application aux cristaux en employant les paramètres élastiques par W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XXXVI, p. 743; 1889.

(2) W. Voigt, *Allgemeine Theorie, etc.* (*Abh. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen*, t. XXXVI, 1890); E. Riecke et W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XLV, p. 523; 1892.

(3) Fr. Pockels, *Neues Jahrb. f. Mineralogie. Supplément*, t. VII, p. 253, 1890; W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. LV, p. 701; 1895.

(4) Fr. Pockels, *Wied. Ann.*, t. XXXVII, p. 144, 269, 373, 1889; t. XXXIX, p. 440; 1890.

(5) Fr. Pockels, *Ueber den Einfluss des electrostatischen Feldes, etc.* (*Abh. d. Ges. d. Wiss. Göttingen*, t. XXXIX; 1893).

Digitized by Google

par les formules (61), quand on détermine dans celles-ci les composantes intérieures de la pression $X_x, \ldots, X_y$, qui par hypothèse doivent aussi être constantes, conformément aux conditions générales à la surface (37), par les pressions extérieures agissant à la surface de la préparation. Si la préparation a la forme d'un parallélépipède rectangle d'orientation quelconque par rapport aux axes principaux X_0, Y_0, Z_0, il convient de prendre ses arêtes comme directions des axes X, Y, Z d'un système ayant une inclinaison déterminée par rapport aux axes principaux, et l'on a alors pour ce système X, Y, Z les relations dans la forme ancienne

$$(69) \quad \begin{cases} -x_x = s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{13}Z_z + s_{14}Y_z + s_{15}Z_x + s_{16}X_y, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{cases}$$

où, d'après (37), $X_x, \ldots, X_y$ sont immédiatement égaux aux *pressions* qui doivent être exercées normalement et tangentiellement aux faces du prisme et $-X_x, \ldots, -X_y$, sont égaux aux *tractions* correspondantes.

Ces formules montrent que les modules d'élasticité s_{hk} sont susceptibles d'une interprétation extrêmement simple et intuitive; car si l'on n'exerce qu'une seule espèce de pression X_x, Y_y, Z_z, $Y_z = Z_y$, $Z_x = X_z$, $X_y = Y_x$ et que l'on donne des valeurs nulles aux autres, les seconds membres de chacune des équations (69) se réduisent à un seul terme proportionnel à un module s_{hk}.

En conséquence, les paramètres s_{11}, s_{22}, s_{33} se manifestent comme les modules des dilatations longitudinales, s_{23}, s_{31}, s_{12} comme ceux des dilatations transversales pour une traction ou une compression X_x, Y_y, Z_z, parallèle aux axes X, Y ou Z; s_{14}, s_{15}, s_{16} mesurent les altérations des dièdres par une traction normale parallèle à l'axe des X, s_{24}, s_{25}, s_{26} et s_{34}, s_{35}, s_{36} les quantités analogues pour une action parallèle à l'axe des Y ou des Z.

Mais s_{14}, s_{24}, s_{34} sont en même temps les modules des dilatations linéaires, s_{44}, s_{54}, s_{64} ceux des changements d'angles par les systèmes de pressions tangentielles $Y_z = Z_y$ et les modules $s_{15}, \ldots, s_{65}$, $s_{16}, \ldots, s_{66}$ jouent les rôles analogues pour les pressions $Z_x = X_z$, $X_y = Y_x$.

N'ont été réalisés pratiquement que les cas des pressions normales, et cela seulement quand, ou bien toutes les faces du prisme

Digitized by Google

supportent la même pression, ou quand deux faces parallèles supportent une pression quelconque et les autres une pression négligeable.

Développons ici le premier cas. On peut, avec des éléments parallélépipédiques comprimés uniformément de toutes parts, construire un corps de forme quelconque et le conserver dans cet état en exerçant sur tous ses éléments de surface la même pression normale p. En effet, on satisfait aux équations fondamentales et aux conditions à la surface par

$$(70) \qquad X_x = Y_y = Z_z = p, \qquad Y_z = 0, \qquad Z_x = 0, \qquad X_y = 0.$$

Comme, d'après (29), ces formules sont valables pour un système de coordonnées quelconque, il est commode de les rapporter aux axes principaux

$$X_0, \quad Y_0, \quad Z_0,$$

et on les écrit par conséquent

$$(71) \qquad X_x^0 = Y_y^0 = Z_z^0 = p, \qquad Y_z^0 = 0, \qquad Z_x^0 = 0, \qquad X_y^0 = 0.$$

Il en résulte très simplement

$$(72) \quad -x_x^0 = p(s_{11}^0 + s_{12}^0 + s_{13}^0), \text{ etc.}, \quad -y_z^0 = p(s_{41}^0 + s_{42}^0 + s_{43}^0) \text{ etc.}$$

Rattachons à ces formules une remarque générale. On a fait observer page 311 que les principes déduits de la symétrie de la forme ne suffisent pas, dans plusieurs cas, pour fixer le système des axes principaux. La déformation par une pression agissant uniformément en tous sens, que nous venons de traiter, fournit une base pour sa fixation dans les cas où il est resté indéterminé. Il est en effet naturel de prendre comme axes principaux d'élasticité X_0, Y_0, Z_0 les trois directions perpendiculaires les unes aux autres dont les angles ne varient pas dans une compression uniforme en tous sens, c'est-à-dire les directions du triple-tenseur de la dilatation dans le cas de la pression uniforme en tous sens.

Cette manière de procéder conduit aux trois conditions

$$(73) \quad s_{41}^0 + s_{42}^0 + s_{43}^0 = 0, \qquad s_{51}^0 + s_{52}^0 + s_{53}^0 = 0, \qquad s_{61}^0 + s_{62}^0 + s_{63}^0 = 0,$$

par lesquelles le nombre des modules et, par suite, des constantes d'élasticité est aussi réduit de 21 à 18.

Digitized by Google

Faisons remarquer que dans tous les groupes supérieurs du Tableau page 311, à l'exception des deux premiers, ces conditions sont remplies identiquement avec les axes choisis par des considérations de symétrie.

La nouvelle détermination des axes est donc d'accord avec l'ancienne et la généralise seulement de façon à la rendre applicable à tous les groupes.

Les lois de la déformation de volumes, de surfaces, de longueurs et d'angles par une pression uniforme en tous sens résultent des formules générales (56) à (59) en y substituant les valeurs (72) des composantes de la dilatation [1].

Nous ne les donnerons pas, pour gagner de la place; indiquons seulement le module s de la compression cubique relatif à ce cas, à cause de son importance particulière

$$s = s_{11}^0 + s_{22}^0 - s_{33}^0 + 2(s_{23}^0 + s_{31}^0 + s_{12}^0). \tag{74}$$

16. *Barres prismatiques de déformation constante le long de l'axe.* — Les méthodes d'observation de beaucoup les plus importantes se rattachent aux déformations de barres prismatiques de dimensions longitudinales grandes par rapport aux dimensions transversales, causées par des forces agissant sur les bases des prismes.

De Saint-Venant [2], on le sait, a attaqué la théorie des déformations des corps cylindriques en recherchant les circonstances dans lesquelles une fibre élémentaire parallèle à l'axe du cylindre n'éprouve, de la part des fibres voisines, que des pressions longitudinales. Cette méthode, extrêmement féconde pour les corps isotropes, l'est moins pour les cristaux, puisque l'hypothèse sur les pressions cesse déjà d'être vérifiée dans les cas les plus simples de la torsion. En conséquence, de Saint-Venant n'a pu traiter d'après sa méthode que des cas plus particuliers de la déformation de cristaux prismatiques.

Pour notre problème, il paraît plus avantageux de donner aux

---

[1] Cas particuliers par Fr. Neumann, *Pogg. Ann.*, t. XXXI, p. 177 et suiv., 1834; *Vorlesungen, etc.*, p. 179 et suiv.; le problème général par W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 419; 1882.

[2] De Saint-Venant, *Mém. des Sav. étr.*, t. XIV, p. 233, 1857; *Journ. de Liouville*, 2e série, t. I, p. 89; 1856.

Digitized by Google

investigations un but un peu différent, en les dirigeant sur *les propriétés générales des déformations qui, ou bien ne dépendent pas du tout de la coordonnée parallèle à l'axe de la barre, ou en dépendent par un terme du premier degré, du second degré, etc.* Nous supposerons, comme de Saint-Venant, la barre suffisamment longue par rapport à ses dimensions transversales, pour que, dans la partie prédominante de sa longueur, la déformation ne dépende que des composantes de la force totale et du moment total extérieurs, exercés sur les sections terminales, et non de leur répartition sur ces sections.

Le cas le plus important est celui d'un cylindre déformé uniformément le long de son axe [1]. L'analyse montre que cet état peut être obtenu par des actions sur les bases qui ont une résultante parallèle à l'axe du cylindre et qui fournissent des moments aussi bien par rapport à l'axe longitudinal que par rapport aux axes transversaux situés dans les sections terminales.

Nous faisons coïncider l'axe des Z du système de coordonnées X, Y, Z avec la ligne qui joint les centres de gravité de toutes les sections, les axes des X et des Y avec les axes principaux d'inertie de la section terminale $z = 0$ qui, en général, doit être considéré comme fixe. Alors nous supposerons que les forces exercées sur l'autre base (libre) $z = l$ fournissent la résultante Γ parallèle à Z et les moments A, M, N par rapport aux axes de cordonnées. Pour fixer la section $z = 0$, il faudra lui faire subir des actions égales et contraires. Conformément aux trois espèces d'efforts exercés, nous avons à considérer trois espèces de problèmes élastiques.

a. Effet d'une traction longitudinale. — La déformation du cylindre est homogène, les composantes de la dilatation peuvent être indiquées une fois pour toutes, indépendamment de la forme de la section; elles résultent directement de (69), quand on y fait $X_x = 0$, $Y_y = 0$, $Y_z = 0$, $Z_x = 0$, $X_y = 0$, mais $Z_z = -\frac{\Gamma}{q}$,

---

[1] W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 280 et suiv., 1882; *Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle* (*Abh. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen*, t. XXXIV, p. 53 et suiv., 1887); cas particuliers par C. Chree, *Proc. London*, t. XLIV, p. 214, 1888; G.-C. Michaelis, *Arch. Néerl.*, t. XXI, p. 387 1886.

Digitized by Google

où q représente la section du cylindre. On a, par suite,

$$(75)\qquad \begin{cases} qx_x = s_{13}\Gamma, & qy_y = s_{23}\Gamma, & qz_z = s_{33}\Gamma, \\ qy_z = s_{43}\Gamma, & qz_x = s_{53}\Gamma, & qx_y = s_{63}\Gamma. \end{cases}$$

Les modules des dilatations parallèles aux axes sont s_{13}, s_{23}, s_{33}; le module de la dilatation de la section est, d'après (57), $(s_{13} + s_{23})$. Les modules des variations des angles des axes ou des plans de coordonnées sont s_{43}, s_{53}, s_{63}. D'après le Tableau (p. 315), toutes les trois variations angulaires sont nulles quand l'axe des Z est un axe de symétrie d'ordre 3, 4 ou 6, les deux premières y_z et z_x seulement, quand il est un axe de symétrie binaire [1].

b. Effet de moments par rapport aux axes transversaux. — Les composantes de la dilatation et la composante de la pression Z_z sont, pour toutes les formes de la section, des fonctions linéaires de x et y; X_x, Y_y, Y_z, Z_x, Y_y disparaissent.

La fibre située dans l'axe $x = 0$, $y = 0$ du cylindre est fléchie suivant une courbe dont les équations sont

$$(76)\qquad \xi = \frac{Ms_{33}}{2q\varkappa_y^2}\zeta(l-\zeta), \qquad \eta = \frac{As_{33}}{2q\varkappa_x^2}\zeta(l-\zeta),$$

où $\varkappa_x$ et $\varkappa_y$ désignent les rayons de giration de la section cylindrique par rapport à ses axes principaux d'inertie coïncidant avec X et Y, et où l'on admet que les deux extrémités $z = 0$ et $z = l$ de la fibre axiale sont situées sur l'axe des Z.

Les projections de la courbe axiale ont, d'après (76), les rayons de courbure constants

$$(77)\qquad R_1 = \frac{q\varkappa_y^2}{Ms_{33}}, \qquad R_2 = \frac{q\varkappa_x^2}{As_{33}}$$

et sont, par suite, des circonférences de cercle.

Si l'un des deux moments A et M agit seul, l'un des deux rayons de courbure est infini; la courbe axiale est alors située dans le plan normal à l'axe principal d'inertie par rapport auquel le moment n'est pas nul.

---

[1] Cas particuliers par Fr. Neumann, *loc. cit.*; le problème général par W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 421; 1882; *Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle* (*Abh. d. Ges. d. Wiss., z. Göttingen*, t. XXXIV, p. 65; 1887).

Digitized by Google

A cause de la constance de R_1 et R_2, on appelle *uniforme* la flexion par M et Λ. *Le module de la flexion uniforme* s_{33} *est identique* avec le module de l'allongement axial par traction longitudinale.

Dans le cas général, la flexion uniforme d'un cylindre formé d'une substance cristallisée est accompagnée d'une torsion uniforme. La rotation ω d'une section située à une distance $z = \zeta$ de la section fixe $z = 0$ est donnée par

$$(78) \qquad 2q\omega x_x^2 x_y^2 = (M s_{34} x_x^2 - \Lambda s_{35} x_y^2)\zeta.$$

Cette torsion remarquable possède les mêmes modules s_{34} *et* s_{35} *que, d'après* (75), *les variations angulaires* y_z *et* z_x *pour une traction longitudinale.*

Elle disparaît (d'après p. 326), quand l'axe des z est un axe de symétrie d'ordre quelconque ([1]).

c. Effet d'un moment par rapport à l'axe longitudinal. — Dans ce problème, désigné généralement comme celui de la *torsion,* les difficultés sont incomparablement plus grandes que dans les deux précédents. On ne peut obtenir qu'un *seul* résultat commun à *toutes* les formes de la section, c'est la grandeur de la flexion uniforme ([2]) accompagnant la torsion. On trouve pour cette flexion, avec les notations de (77),

$$(79) \qquad R_1 = \frac{2qx_y^2}{N s_{34}}, \qquad R_2 = -\frac{2qx_x^2}{N s_{35}}.$$

La flexion secondaire possède donc les mêmes modules s_{34} *et* s_{35} *que la torsion secondaire dont il a été question plus haut et disparaît avec elle.*

A part cela, chaque forme de la section exige une autre solution. La plus simple s'obtient pour la section elliptique ([3]); on peut, dans ce cas, satisfaire à toutes les conditions par des fonctions linéaires de x et y pour toutes les composantes de la dila-

---

([1]) W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 282; 1882; *Theoretische Studien,* etc., p. 68; 1887.

([2]) W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 300; 1882; *Theoret. Studien,* etc., p. 72; 1887.

([3]) W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 300; 1882; *Theoret. Studien,* etc., p. 73; 1887. Remarque s'y rattachant par G. Kirchhoff, *Mechanik,* p. 415; Chree, *loc. cit.*

Digitized by Google

tation ainsi que pour les composantes de la pression Y_z et Z_x, et par des valeurs nulles de X_x, Y_y, X_y, Z_z. On trouve, dans ces conditions, pour la rotation ω de la section $z = \zeta$, la valeur

$$(80) \qquad 4q\omega x_x^2 x_y^2 = N\zeta(s_{44}x_x^2 + s_{55}x_y^2).$$

La grandeur ω a donc deux modules, s_{44} et s_{55}, qui ne se réduisent à un seul que dans le cas d'une section très allongée et dans celui d'une section circulaire.

Le cas de la section rectangulaire, exceptionnellement important pour l'observation, conduit à des équations différentielles extrêmement compliquées, qui semblent réfractaires à une résolution rigoureuse. D'une manière générale, on peut établir la formule [1]

$$(81) \qquad \omega = \frac{3N\zeta\left(s_{55} + \frac{s_{34}^2 b^2}{s_{33}a^2} + \left(\frac{s_{34}^2}{a^2} + \frac{s_{35}^2}{b^2}\right)\frac{b^3 F}{a s_{33}}\right.}{16ab^3\left(1 + \frac{b}{a}F\right)},$$

où a et b représentent les demi-côtés de la section rectangulaire parallèles aux axes des X et des Y; F, par contre, signifie une fonction du rapport $\frac{a}{b}$ qui, d'après la manière dont elle se présente, peut être considérée comme *constante* quand la section est quelque peu allongée $\left(\text{par exemple, } \frac{a}{b} > 3\right)$.

Cette formule n'est donc pas une solution complète du problème de la torsion, mais un procédé pour déduire des observations de torsion des valeurs numériques de modules d'élasticité, en particulier de s_{55}, dans lequel on considère F comme une constante inconnue (après examen préalable de la légitimité de cette supposition) que l'on élimine par les combinaisons appropriées des mesures.

La formule générale se simplifie quand on fait l'approximation qui consiste à négliger $\frac{s_{34}^2 b^2}{s_{33}s_{55}a^2}$ et le carré de $\left(\frac{s_{34}^2}{a^2} + \frac{s_{35}^2}{b^2}\right)\frac{b^3 F}{a s_{33} s_{55}}$ à côté de l'unité. Il vient alors

$$(82) \qquad \omega = \frac{3N\zeta s_{55}}{16ab^3\left(1 + \frac{b}{a}F_1\right)},$$

---

[1] W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XXIX, p. 609; 1886.

Digitized by Google

où F_1 désigne une autre constante. Cette approximation est assez bonne, même pour $\frac{a}{b}$ relativement faible, parce que, en réalité, s_{34} et s_{35} sont d'habitude petits en comparaison de s_{33} et s_{55}.

Dans le cas particulier où s_{34} et s_{35} sont nuls, comme cela a lieu, ainsi que nous l'avons dit, quand l'axe des Z est un axe de symétrie élastique quelconque, on a rigoureusement

$$\omega = \frac{3N\zeta s_{55}}{16ab^3\left(1+\frac{b}{a}F\right)}. \tag{83}$$

Ici la fonction F peut être complètement déterminée d'une manière plus ou moins simple [1], de sorte qu'il n'est pas nécessaire de l'éliminer par une combinaison d'observations. Ce n'est que tant que F contient des modules d'élasticité de valeur numérique inconnue qu'on doit employer un procédé d'approximation pour le calculer.

17. *Barres prismatiques à déformation variant linéairement le long de l'axe.* — Le cas qui suit celui que nous venons de traiter dans l'ordre de la complication croissante, celui où les composantes de la dilatation et de la pression sont des fonctions linéaires de z, conduit encore à des résultats relativement simples [2]. On peut montrer qu'avec cette hypothèse sont compatibles des pressions sur la base libre qui fournissent des résultantes perpendiculaires à l'axe de la barre, ainsi que des forces dans le volume, extérieures et de grandeur constante, parallèles à l'axe de la barre. Nous donnons séparément les résultats pour ces deux cas.

a. Force transversale agissant dans la section terminale libre. — Si l'on décompose la résultante agissant sur la section terminale libre en deux composantes A et B parallèles aux axes principaux d'inertie X et Y, on obtient, comme équations de la courbe de l'axe, en supposant que son premier élément soit

---

(1) De Saint-Venant, *Sav. étr.*, t. XIV, p. 263 et suiv., 1857; W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XXIX, p. 612; 1886.

(2) W. Voigt, *Theoret. Studien*, etc., p. 80; 1887.

Digitized by Google

maintenu dans l'axe de Z,

$$(84)\qquad \xi = \frac{A s_{33}}{2 q \varkappa_y^2} \zeta^2 (l - \tfrac{1}{3}\zeta), \qquad \eta = \frac{B s_{33}}{2 q \varkappa_x^2} \zeta^2 (l - \tfrac{1}{3}\zeta).$$

La courbe axiale est du troisième degré, et, par suite, d'une courbure non uniforme; le module de cette flexion non uniforme est le même, s_{33}, que celui de la flexion uniforme.

La flexion est, en général, accompagnée d'une torsion, bien qu'il n'y ait pas de moment par rapport à l'axe longitudinal. La torsion moyenne d'une section à la distance $z = \zeta$ de la section fixe est donnée par

$$(85)\qquad \omega = \tfrac{1}{2}\zeta^2 \left(\frac{A s_{34}}{\varkappa_y^2} - \frac{B s_{35}}{\varkappa_x^2} \right).$$

Les modules sont les mêmes que ceux qui mesurent la torsion accompagnant la flexion uniforme [1].

b. Force dans le volume, longitudinale et de grandeur constante. — Ce cas n'a qu'une importance théorique, à cause de la petitesse de la seule force qui puisse être ainsi appliquée, de la gravité. Nous ne ferons donc que mentionner brièvement qu'un cylindre posé verticalement ou suspendu et soumis à l'action de la pesanteur, formé d'une substance cristallisée, non seulement s'allonge, mais encore fléchit. Sa courbe axiale est représentée par les équations

$$(86)\qquad \xi = -\tfrac{1}{2} Z' s_{35} \zeta^2, \qquad \eta = -\tfrac{1}{2} Z' s_{34} \zeta^2,$$

où Z' est la force dans le volume agissant parallèlement à l'axe des Z; les projections de la courbe axiale sur les plans de coordonnées sont donc des cercles de rayon

$$(87)\qquad R_1 = Z' s_{35}, \qquad R_2 = Z' s_{34},$$

et un point à la distance ζ de l'extrémité fixe $z = 0$ subit un déplacement

$$(88)\qquad w = \frac{1}{2} Z' s_{33} \zeta.$$

Les modules s_{33}, s_{34}, s_{35} qui interviennent ici sont donc ceux

---

(1) W. Voigt, *loc. cit.*, p. 87.

Digitized by Google

mêmes que nous avons rencontrés d'abord ensemble dans le problème de la déformation homogène (1).

Somigliana (2) a entrepris une généralisation de ce problème au cas où les composantes de la pression et de la dilatation sont proportionnelles à des puissances de z plus élevées que la première.

18. *Calcul des modules principaux et des constantes principales.* — Il résulte de ce qui précède comment on peut déduire des observations certains modules s_{hk}, rapportés à un système de coordonnées particulier X, Y, Z. Mais ces modules ne sont pas des paramètres individuels au cristal considéré; ils varient avec la direction des axes X, Y, Z dans le cristal. Il est donc nécessaire de traiter le problème de la détermination des modules principaux caractéristiques s^0_{hk} au moyen des modules secondaires observés s_{kk} (3).

Il a été question, page 307, des relations entre les deux espèces de paramètres. Chaque s_{hk} est représenté par la formule (66) comme une fonction linéaire de tous les s^0_{hk} dont les coefficients dépendent de l'orientation du système de coordonnées X, Y, Z par rapport au système des axes principaux élastiques X_0, Y_0, Z_0. On parviendra donc aux modules principaux en observant autant (n) de modules secondaires convenablement choisis que le cristal possède de modules principaux indépendants, en exprimant chacun d'entre eux par les modules principaux et en résolvant les équations ainsi obtenues par rapport aux modules principaux s^0_{hk}.

Ces modules secondaires doivent être choisis, autant que la matière le permet, de manière que ces équations prennent une forme aussi simple que possible pour réduire l'erreur probable des modules principaux calculés.

On pourrait supposer, à première vue, que l'on peut déterminer tous les modules principaux d'un cristal en observant la même déformation sur n préparations d'orientation différente, c'est-à-dire en déterminant un seul module secondaire s_{hk} rapporté à n systèmes de coordonnées X, Y, Z différents.

(1) W. Voigt, *loc. cit.*, p. 95.
(2) C. Somigliana, *Giorn. di Min., Crist. e Petrogr.*, 1re série, t. IV, p. 1; 1893.
(3) W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 404; 1882.

Digitized by Google

Mais on voit très simplement que cette manière de faire ne conduit pas au but. Les facteurs trigonométriques $d_{mh} . d_{nk}$, dans l'expression (66) des modules secondaires, ne sont pas tous indépendants les uns des autres et, par conséquent, les modules principaux ne sont pas tous isolés dans ces formules, mais en partie réunis par combinaisons. *L'observation d'une seule espèce de déformation ne suffit donc pas, en général, pour déterminer tous les modules principaux d'un cristal.*

La méthode la plus commode pour la détermination d'un module d'élasticité est indubitablement la flexion d'une barre de section rectangulaire; elle fournit, d'après les formules (76) et (84), le module s_{33}; si on l'exprime d'après l'équation (66) par les modules principaux s^0_{hk} on obtient une relation qui ne contient les s^0_{hk} que dans 15 combinaisons, par exemple dans les suivantes :

$$s^0_{11},\quad s^0_{22},\quad s^0_{33},\quad s^0_{24},\quad s^0_{34},\quad s^0_{35},\quad s^0_{15},\quad s^0_{16},\quad s^0_{26},$$
$$(s^0_{44}+2s^0_{23}),\quad (s^0_{55}+2s^0_{31}),\quad (s^0_{66}-2s^0_{12}),$$
$$(s^0_{14}+s^0_{56}),\quad (s^0_{25}+s^0_{64}),\quad (s^0_{36}+s^0_{45}).$$

On se convainc facilement que, même pour des groupes particuliers de cristaux, le nombre des combinaisons qui figurent dans s_{33} est toujours inférieur au nombre des s^0_{hk} eux-mêmes.

Il en résulte que, pour la détermination expérimentale de tous les modules, il faut toujours combiner l'observation de flexions avec celle d'autres déformations. La circonstance pratique que ce sont les mêmes préparations qui peuvent servir pour la flexion et la torsion fait donner la préférence à cette dernière déformation avant toute autre.

Mais la torsion de barres de section rectangulaire conduit, d'après (81) à (83) au module s_{55}; pour que la combinaison de la flexion et de la torsion conduise au but, l'expression de s_{55} par les modules principaux doit contenir les modules

$$s^0_{44},\quad s^0_{55},\quad s^0_{66},\quad s^0_{23},\quad s^0_{31},\quad s^0_{12},\quad s^0_{14},\quad s^0_{25},\quad s^0_{36},\quad s^0_{56},\quad s^0_{64},\quad s^0_{45},$$

dans d'autres combinaisons que s_{33}; en effet, le calcul effectué montre que s_{55} peut être exprimé par

$$s^0_{11}+s^0_{23}-s^0_{12}-s^0_{31},\quad s^0_{22}+s^0_{31}-s^0_{23}-s^0_{12},\quad s^0_{33}+s^0_{12}-s^0_{31}-s^0_{23},$$
$$s^0_{24}-s^0_{14},\quad s^0_{34}-s^0_{14},\quad s^0_{35}-s^0_{25},\quad s^0_{15}-s^0_{25},\quad s^0_{16}-s^0_{36},\quad s^0_{26}-s^0_{36},$$
$$s^0_{44},\quad s^0_{55},\quad s^0_{66},\quad s^0_{56},\quad s^0_{64},\quad s^0_{45},$$

Digitized by Google

d'où l'on peut tirer de plusieurs manières six combinaisons indépendantes des précédentes.

La combinaison d'observations de flexion et de torsion permet donc de déterminer tous les modules principaux pour chaque groupe de cristaux. En outre, elle fournit des ressources étendues pour le contrôle de la théorie. En effet, toute observation en excès sur le nombre nécessaire pour la détermination des modules principaux doit pouvoir se calculer au moyen des autres observations.

Les modules principaux une fois trouvés, les constantes se calculent en considérant que les formules (61) doivent donner par leur résolution par rapport aux composantes de la pression les équations (41). Les constantes principales c^0_{hk} sont donc des rapports de déterminants des modules, et réciproquement. Il est facile d'établir les formules nécessaires, d'après des règles connues; mais leur calcul est très peu commode pour les groupes de cristaux à constantes un peu nombreuses, et l'erreur probable des constantes principales est, par suite, incomparablement plus grande que celle des modules principaux, comme cela a déjà été dit page 305.

THÈSES.

La combinaison d'observations de flexion et de torsion faites sur des barres prismatiques fournit la méthode qui convient le mieux pour la détermination des constantes élastiques des cristaux.

On déterminera le plus grand nombre possible des paramètres à l'aide de flexions, et l'on n'y adjoindra les torsions que pour les compléter.

Dans les applications pratiques, les modules conviennent mieux que les constantes pour caractériser un cristal.

Il est particulièrement recommandable de prendre pour axes principaux d'élasticité les trois directions rectangulaires dont les angles ne varient pas dans la compression uniforme en tous sens.

VI. — Observations de paramètres élastiques de cristaux et leur usage.

19. *Détermination de systèmes incomplets de constantes.* — Énumérons d'abord les observations dirigées vers certaines ques-

Digitized by Google

tions particulières et qui n'ont pas conduit à la détermination d'un système complet de modules principaux.

Les premières mesures quantitatives sur l'élasticité des cristaux et qui, par cela même, font époque, sont dues à Baumgarten (1); leur but était, dans notre langage, la détermination du module s_{33} par des observations de flexion sur des prismes de spath, d'orientations différentes, et leur comparaison avec l'expression générale resultant pour ce corps de la formule (66). Les observations furent trouvées d'accord avec la loi théorique et contribuent par suite à donner une réponse à la question générale *a* posée page 319.

La détermination de valeurs numériques du module s_{33} pour quelques cristaux cubiques a été aussi l'objet des observations de Koch (2) et de Beckenkamp (3); le premier fit des recherches sur le sel gemme, la sylvine, le chlorate de sodium; le dernier, sur l'alun de potasse et sur l'alun de chrome; ces deux séries d'observations ne suffisent pas à une comparaison avec la théorie. Les observations de Coromilas (4) sur deux cristaux clinorhombiques (le gypse et le mica) concernent également le module s_{33}, mais ne s'étendent qu'à des directions contenues dans un plan et sont, par suite, également incomplètes.

Les valeurs de s_{33} pour la direction des axes cristallographiques principaux ont été déterminées par Niedmann (5) dans la barytine. Des nombres isolés sur différents cristaux sont donnés par Mallock (6).

Tous ces observateurs se sont servis de barres prismatiques, mais ils n'ont pas toujours eu soin de remplir la condition fondamentale que suppose la formule employée pour le calcul des observations, à savoir la petitesse des dimensions transversales par rapport aux dimensions longitudinales.

La flexion des disques circulaires, supportés par deux arêtes de couteaux parallèles (7), ne se prête pas à des déterminations exactes;

(1) G. Baumgarten, *Pogg. Ann.*, t. CLII, p. 369; 1874.
(2) K.-R. Koch, *Wied. Ann.*, t. XVIII, p. 325; 1883.
(3) J. Beckenkamp, *Zeitschr. f. Kryst.*, t. XII, p. 419; 1887.
(4) L.-A. Coromilas, *Diss. inaug.*, Tubingen; 1877.
(5) H. Niedmann, *Zeitschr. f. Kryst.*, t. XIII, p. 362; 1888.
(6) A. Mallock, *Proc. Roy. Soc.*, t. XLIX, p. 380; 1891.
(7) H. Niedmann, *l. c.*; H. Vater, *Zeitschr. f. Kryst.*, t. XI, p. 549; 1886.

Digitized by Google

de même l'aplatissement d'une sphère isotrope pressée contre une plaque de substance cristallisée ([1]), parce que ces phénomènes ne peuvent être traités théoriquement. Cependant la méthode du disque circulaire peut servir à démontrer, avec une petite dépense de matière, que, dans des cas particuliers, autour de l'axe normal au plan du disque, l'élasticité a la symétrie d'un solide de révolution. C'est dans ce sens que la méthode indiquée par Groth a été employée par Vater ([2]) à la confirmation d'une conséquence de la théorie, sur des plaques de spath et d'apatite taillées perpendiculairement aux axes d'ordre 3 ou 6 de ces cristaux.

La détermination de la compressibilité cubique d'un cristal avec le piézomètre ne fournit, d'après (74), qu'une seule combinaison de modules principaux et n'a, par suite, pas grand intérêt pour la détermination d'un système complet de modules, d'autant plus que des mesures exactes de cette espèce présentent les plus grandes difficultés. Pourtant cette observation, calculée au moyen de modules déterminés d'autre part, peut fournir une vérification originale de la théorie ([3]).

20. *Détermination de systèmes complets de constantes.* — Les déterminations de systèmes complets de modules ou de constantes n'ont été faites jusqu'à présent que par le rapporteur (en faisant abstraction d'une série d'observations ([4]) provoquée par lui, qui n'a pas de signification décisive, à cause de la qualité inférieure de la matière). Les mesures faites par lui se rapportent aux cristaux suivants ([5]) :

([1]) F. Auerbach, *Wied. Ann.*, t. XLIII, p. 61; 1891.

([2]) H. Vater, *l. c.*

([3]) W.-C. Röntgen et J. Schneider, *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 1000; 1887.

([4]) H. Klang, *Wied. Ann.*, t. XII, p. 321; 1881. (Observations sur la fluorine, calculées d'après les formules de torsion inexactes de Fr. Neumann.)

([5]) W. Voigt, *Pogg. Ann. Ergänzungsband*, t. VII, p. 1 et 177; 1875. (Observations sur le sel gemme, calculées également avec les formules inexactes). *Wied. Ann.*, t. XXXV, p. 642; 1888 (fluorine, pyrite, sel gemme, sylvine). *Ibid.*, t. XLIX, p. 719; 1893 (chlorate de sodium). *Ibid.*, t. XXXI, p. 474; 1887 (béryl et cristal de roche). *Ibid.*, t. XXXIX, p. 412; 1890 (spath, en se servant subsidiairement des observations de flexion de Baumgarten). *Ibid.*, t. XL, p. 642; 1890 (dolomie). *Ibid.*, t. XLI, p. 712; 1890 (tourmaline du Brésil). *Ibid.*, t. XXXIV, p. 981; 1888 (topaze et barytine).

Digitized by Google

Système cubique.

Groupe	28.....	Sel gemme, fluorine.
»	29.....	Sylvine.
»	31.....	Pyrite.
»	32.....	Chlorate de sodium.

Système hexagonal.

Groupe	21.....	Béryl.

Système rhomboédrique.

Groupe	9.....	Spath.
»	10.....	Cristal de roche.
»	11.....	Tourmaline.
»	12.....	(Dolomie).

Système orthorhombique.

Groupe	6.....	Topaze, barytine.

Les observations sur la dolomie n'ont, strictement, pas leur place dans ce Tableau, la matière dont on disposait n'ayant pas suffi pour la détermination de tous les paramètres; mais, entreprises en considération de l'une des questions générales formulées plus haut, elles donnent, par la comparaison de leurs résultats avec ceux qui ont été obtenus pour les autres cristaux du système rhomboédrique, une contribution importante à la réponse à cette question; elles sont donc intimement liées aux autres observations.

Pour revenir à ces questions générales elles-mêmes, on n'a pas trouvé de divergence entre la théorie la plus générale (des actions à distance ou des actions immédiates) et l'expérience (question a) dans le calcul des observations sur le sel gemme, le béryl, le spath dirigées de manière à vérifier certaines conséquences surprenantes de la théorie. On pourra donc considérer les formules à 21 constantes comme embrassant les observations, d'autant plus qu'il est difficile de voir dans quel sens elles pourraient encore être généralisées, tant que l'on conserve la proportionnalité, confirmée dans une mesure très étendue par l'expérience, entre les composantes de la pression et celles de la dilatation.

Digitized by Google

Les différences de propriétés des différents groupes de cristaux, possibles d'après leur symétrie, ont, jusqu'à présent, toujours été rencontrées dans la réalité. En particulier les cristaux cubiques, *bien qu'optiquement isotropes, sont fortement anisotropes élastiquement,* et les cristaux du système rhomboédrique, *quoique équivalents optiquement à ceux du système hexagonal, en sont complètement différents quant à leurs propriétés élastiques.* L'élasticité de la dolomie présente un intérêt tout particulier, comparée à celle du spath, qui lui ressemble tant cristallographiquement. La diversité de la symétrie qui parfois ne se manifeste pas du tout dans la forme et ne peut être mise en évidence que par des figures de corrosion, s'exprime d'une manière extrêmement marquée dans les propriétés élastiques.

L'observation n'a pas mis en évidence des relations numériques déterminées entre les constantes d'élasticité d'un même cristal (question *c*). En particulier, les relations de Poisson et Cauchy (69) n'ont pas été confirmées ; pour le sel gemme, il est vrai, la relation unique qui s'en déduit pour le système cubique $c_{12} = c_{44}$ est approximativement remplie; pour d'autres cristaux du même système, par contre, elle ne l'est pas du tout ; pour la pyrite et le chlorate de sodium même les signes de c_{12} et de c_{44} ne concordent pas. Dans les autres systèmes également, à côté de concordances approximatives isolées, comme pour le béryl, on trouve de grandes divergences.

L'hypothèse de forces moléculaires agissant suivant la ligne des centres et ne dépendant que de la distance doit être considérée comme définitivement réfutée par ces résultats. Qu'elle soit invraisemblable pour d'autres raisons, cela a déjà été exposé page 289.

Pour ce qui est des valeurs numériques des modules et des constantes d'élasticité, il n'y a sans doute pas lieu de les énumérer ici. Mais faisons les remarques suivantes :

Les valeurs numériques absolues des modules d'élasticité sont extrêmement différentes pour les différents cristaux étudiés. En général les corps de plus grande dureté possèdent les plus petits modules et les plus grandes résistances élastiques.

En prenant comme unité de force le gramme-poids et comme unité de longueur le millimètre, on a par exemple pour le chlorate

Digitized by Google

de sodium

$$s_{11}^0 = 24,1.10^{-8}, \qquad s_{12}^0 = 12,3.10^{-8}, \qquad s_{44}^0 = 82,1.10^{-8},$$

pour la topaze

$$\begin{array}{lll} s_{11}^0 = 4,34.10^{-8}, & s_{23}^0 = -0,65.10^{-8}, & s_{44}^0 = 9,06.10^{-8}, \\ s_{22}^0 = 3,46.10^{-8}, & s_{31}^0 = -0,84.10^{-8}, & s_{55}^0 = 7,37.10^{-8}, \\ s_{33}^0 = 3,77.10^{-8}, & s_{12}^0 = -1,35.10^{-8}, & s_{66}^0 = 7,49.10^{-8}. \end{array}$$

Mais cette règle est loin d'être générale : pour la pyrite, par exemple, on a

$$s_{11}^0 = 2,83.10^{-8}, \qquad s_{12}^0 = 0,43.10^{-8}, \qquad s_{44}^0 = 9,30.10^{-8}.$$

D'après ce qui a été dit page 322, $s_{hk}^0 = s_{kh}^0$ pour h et k égaux à 1, 2, 3, mais $h \lessgtr k$ mesurent les dilatations transversales dans la direction de l'axe de coordonnées correspondant à h pour des tractions parallèles à l'axe de coordonnées correspondant à k. Pour ces modules, comme on s'y attend d'après ce que l'expérience a appris sur les corps isotropes, l'observation donne dans la plupart des cas des valeurs négatives. La *dilatation longitudinale* est accompagnée d'une *contraction transversale*. La topaze en donne un exemple. Mais cette propriété n'est pas générale; les nombres ci-dessus, relatifs à la pyrite et au chlorate de sodium, montrent que des cylindres taillés dans une de ces substances parallèlement à l'un des axes principaux et dilatés longitudinalement subissent aussi une dilatation transversale, résultat qui paraît quelque peu surprenant.

Les recherches générales sur l'existence d'une solution unique dans les problèmes élastiques (c'est-à-dire sur la possibilité de plusieurs états d'équilibre pour des actions extérieures données et des déplacements infiniment petits u, v, w) ont conduit à ce résultat que l'existence d'une seule solution ne peut être démontrée d'une manière générale que dans le cas où le potentiel élastique f est essentiellement positif.

Les conditions générales pour que cela ait lieu ont été données par Jacobi [1]; elles sont satisfaites ou non suivant les valeurs numériques des paramètres élastiques; il est donc intéressant de

---

[1] Jacobi, *Journ. de Crelle*, t. 53, p. 281; 1857. — K. Wesendonck, *Wied. Ann.*, t. XXXV, p. 21; 1888.

Digitized by Google

voir si les systèmes complets de paramètres qui ont été déterminés satisfont aux conditions de Jacobi. Wesendonck (¹) a effectué cette recherche et a montré que réellement, dans les cristaux étudiés, le potentiel élastique f est une fonction essentiellement positive.

21. *Application des résultats précédents aux corps isotropes.* — Les résultats développés ci-dessus donnent lieu à des applications intéressantes aux *corps isotropes*.

Nous avons mis en évidence, dans la deuxième Partie, que les formules d'élasticité à une constante, que fournit la théorie moléculaire la plus ancienne, ne sont pas confirmées par l'expérience. Or, on pourrait supposer que l'introduction des lois générales de l'action moléculaire, avec lesquelles la théorie plus récente des actions à distance opère et par lesquelles les formules de l'élasticité des cristaux arrivent à concorder avec la théorie des actions immédiates et avec l'expérience, conduirait d'une manière analogue pour les corps isotropes aux formules à deux constantes que la théorie des actions immédiates fournit et qui sont d'accord avec l'observation.

Mais cela n'a pas lieu d'une manière aussi immédiate. Car, si l'on considère un corps isotrope comme une accumulation des masses élémentaires, appelées *molécules*, possédant toutes les orientations relatives, la définition, page 291, des composantes de la pression montre que, dans celles-ci, la manière dont les actions moléculaires dépendent de la direction ne saurait avoir aucune influence sur la valeur des sommes en question; ces dernières sont les mêmes que si, à la place de la force variable avec la direction, on faisait agir une force constante d'une certaine grandeur moyenne, et il en résulte la même relation entre les deux constantes d'élasticité que donnait l'ancienne théorie moléculaire.

L'examen direct suggère une autre conception des corps isotropes qui conduit à des résultats nouveaux et plus satisfaisants (²).

Tous les métaux, presque toutes les roches compactes se présentent immédiatement comme des accumulations de cristaux de grandeur variant avec les circonstances, qui sont juxtaposés dans

(¹) K. Wesendonck, *Wied. Ann.*, t. XXXVI, p. 725; 1888.

(²) W. Voigt, *Theoretische Studien, etc.*, p. 48; *Wied. Ann*, t. XXXVIII, p. 573; 1889.

Digitized by Google

toutes les orientations possibles; dans d'autres corps, par exemple dans certaines espèces de verre, la même structure est rendue visible par la corrosion d'une surface polie. On peut donc admettre qu'une structure de cette espèce, appelée *quasi-isotrope* par le rapporteur, est la règle dans la nature.

Quand les individus cristallins sont grands par rapport à la sphère d'activité des forces moléculaires, mais petits par rapport aux dimensions du corps, et quand ils remplissent complètement l'espace, sans couches intermédiaires de consistance lâche et pulvérulente, on peut calculer des valeurs moyennes des composantes de la pression et, par suite, des constantes d'élasticité du corps quasi-isotrope en partant de celles du cristal homogène.

D'après l'hypothèse fondamentale, tout plan mené par le corps quasi-isotrope coupe les individus cristallographiques dans toutes les orientations possibles, et les portions du plan contenues dans chacun d'entre eux sont grandes par rapport à la sphère d'action moléculaire. Il en résulte que *les composantes de la pression contre un tel plan peuvent être égalées à la moyenne arithmétique des valeurs que prennent les composantes analogues dans le cristal homogène pour toutes les orientations possibles de l'élément de surface.*

Partant par conséquent des formules

$$(89)\qquad \begin{cases} -X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + \ldots + c_{16}x_y, \\ -Y_z = c_{41}x_x + c_{42}y_y + \ldots + c_{46}x_y, \end{cases}$$

si l'on forme ces expressions pour toutes les orientations possibles du système X, Y, Z par rapport au système principal X_0, Y_0, Z_0, on obtient, en prenant leurs moyennes arithmétiques, les valeurs de la composante normale et tangentielle de la pression pour le corps quasi-isotrope. Les expressions résultantes prennent la forme :

$$(90)\qquad \begin{cases} -X_x = cx_x + c_1y_y + c_1z_z, \\ -Y_z = \frac{1}{2}c_2y_z, \end{cases}$$

où c, c_1, c_2 signifient :

$$(91)\qquad \begin{cases} c = \frac{1}{5}(3A + 2B + 4\Gamma), \qquad c_1 = \frac{1}{5}(A + 4B - 2\Gamma), \\ \qquad\qquad c_2 = \frac{1}{5}(2A - 2B + 6\Gamma), \end{cases}$$

Digitized by Google

où l'on a posé, pour abréger,

$$(92)\qquad \begin{cases} c_{11}^0 + c_{22}^0 + c_{33}^0 = 3\,\mathrm{A}, \qquad c_{23}^0 + c_{31}^0 + c_{12}^0 = 3\,\mathrm{B}, \\ \qquad\qquad c_{44}^0 + c_{55}^0 + c_{66}^0 = 3\,\Gamma. \end{cases}$$

A, B, Γ sont donc certaines moyennes simples de $3 \times 3 = 9$ constantes principales de signification voisine; les 12 autres constantes principales ne figurent pas du tout dans les formules pour les constantes du corps quasi-isotrope.

Entre les constantes c, c_1, c_2 des équations (90), on a constamment, d'après (91), la relation

$$(93)\qquad c_2 = (c - c_1),$$

que l'ancienne hypothèse moléculaire fournit aussi bien que la théorie des actions immédiates; *mais, en général, il n'y a pas d'autre relation entre les constantes.* Les formules (90) à (93) sont donc identiques avec les résultats de la théorie des actions immédiates.

Ce n'est que dans le cas où les molécules des individus cristallins ne possèdent pas de polarité et où, par conséquent, d'après (69), les formules de Poisson et Cauchy

$$c_{44}^0 = c_{23}^0, \qquad c_{55}^0 = c_{31}^0, \qquad c_{66}^0 = c_{12}^0,$$

sont valables que $\mathrm{B} = \Gamma$ et, par suite,

$$c_1 = \frac{1}{2}\,c_2, \qquad c = 3\,c_1.$$

C'est la relation de Poisson pour les corps isotropes qui établit la transition aux formules d'élasticité à une seule constante et pour la vérification de laquelle on a exécuté tant de recherches avec le succès le plus variable.

Partant du point de vue exposé plus haut, la diversité du rapport $\frac{c}{c_1}$ dans les différents corps est parfaitement compréhensible. Pour les cristaux dont les constantes d'élasticité ont été déterminées, le rapport $\frac{c}{c_1}$ est facile à calculer d'après les formules (91) et (92), et l'on trouve la plus extrême variété de nombres partant de 13,7 pour le cristal de roche et descendant jusqu'à des valeurs négatives pour la pyrite et le chlorate de sodium.

Digitized by Google

Quant à la vérification de cette théorie par l'expérience, on doit tenir compte de la difficulté qui réside dans la rareté des corps quasi-isotropes de la composition supposée, existant simultanément avec des cristaux de même matière susceptibles de mesures. Les variétés compactes (quasi-isotropes) présentent en général des individus cristallins faiblement agglomérés par des masses pulvérulentes de résistance élastique extrêmement petite. Il est donc naturel qu'ils donnent, d'après des mesures faites par le rapporteur, en collaboration avec M. Drude [1], des résistances notablement plus faibles qu'ils le devraient d'après les formules (91) et (92). Cependant on peut montrer qu'il est plausible que ces perturbations aient des effets proportionnels dans les différentes sommes qui figurent dans les formules des pressions et que, par suite, malgré la diminution de la valeur absolue des constantes c et c_1, leur rapport doive avoir sensiblement la valeur théorique.

Si l'on compare les valeurs de $\frac{c}{c_1}$ observées sur les variétés compactes à celles qui sont calculées au moyen des constantes d'élasticité du cristal homogène, on trouve une concordance approchée. Particulièrement frappante est la manière d'être de deux variétés de silice amorphe comparée à celle du cristal de roche. Comme cela a été dit, ce dernier donne, à la place du nombre 3 de Poisson, la valeur exceptionnellement élevée de 13,7; pour le silex l'observation a donné 11,7, pour l'opale 15,6. Pour bien juger de la signification de ces résultats, il convient de considérer que, d'une part, il n'est pas certain que le silex et l'opale contiennent réellement la silice dans la même modification que le cristal de roche, et que, d'autre part, les valeurs directement observables des résistances à l'allongement et à la torsion E et T se combinent dans l'expression du rapport des constantes $\frac{c}{c_1}$ de telle façon que le résultat possède une sûreté relativement faible.

Il vaut mieux, par conséquent, faire la comparaison de la théorie et de l'observation sur le rapport E : T lui-même; cette quantité est, d'après les relations de Poisson et Cauchy, égale à 2,5 pour

---

[1] W. Voigt et P. Drude, *Wied. Ann.*, t. XLII, p. 537; 1891.— W. Voigt, *ibid.*, t. XLIV, p. 170; 1891.

Digitized by Google

tous les corps, la théorie développée ci-dessus exige pour le cristal de roche $2,13_0$, les observations donnent pour le silex $2,15_8$, pour l'opale $2,12_0$. Cette concordance excellente est pour la théorie une confirmation de la plus grande valeur.

THÈSES.

Les observations faites jusqu'à ce jour sont d'accord, sous tous les rapports, avec les équations d'élasticité à 21 constantes.

Des groupes de cristaux qui peuvent, d'après la théorie générale, avoir des propriétés élastiques différentes ont, jusqu'à présent, toujours été trouvés différents.

Les relations de *Poisson et Cauchy* entre les constantes d'élasticité sont vérifiées approximativement dans certains cas, mais dans la plupart elles ne le sont même pas d'une manière approchée.

Les propriétés élastiques des corps isotropes ne peuvent être expliquées par l'hypothèse moléculaire que si l'on admet que ces corps sont composés de fragments de cristaux.

APPENDICE.

Théorie de la thermoélasticité [1].

Dans l'exposition qui précède on a envisagé exclusivement des forces mécaniques agissant sur les cristaux (aux moments dans le volume près, dont il a été parlé en passant et qui sont à peine réalisables mécaniquement). Mais on sait que les forces élastiques peuvent être mises en jeu par d'autres phénomènes, ainsi en particulier par l'action de la chaleur, de champs électriques et magnétiques. Chacune de ces actions donne lieu à des considérations théoriques qui sont des généralisations importantes des précédentes. L'espace ne nous permet que de donner de brèves indications sur ces questions.

On considère ces phénomènes comme réversibles au sens thermodynamique, et l'on représente par conséquent le plus commodément leurs lois au moyen de la fonction appelée *potentiel ther-*

---

[1] W. Thomson, *Quart. Journ. of Math.*, t. I, p. 57; 1857. — N. Schiller, *Journ. russ. phys. Ges.*, t. XI, p. 6; 1879. Spécialement pour les cristaux : W. Voigt, *Wied. Ann.*, t. XXXVI, p. 743; 1889.

Digitized by Google

modynamique dont l'existence est précisément l'expression de cette réversibilité et dont les dérivées, on le sait, fournissent de la manière la plus simple toutes les quantités caractéristiques des phénomènes considérés.

Appelons Ω le potentiel thermodynamique de l'unité de volume d'un cristal. Il dépendra, dans les phénomènes énumérés, en dehors des composantes de la dilatation $x_x, \ldots, x_y$, de la variation τ de la température et des composantes XYZ et ABC du champ électrique et du champ magnétique.

Alors, d'après les principes de la Thermodynamique, les premières dérivées partielles négatives de Ω par rapport aux composantes de la dilatation $x_x, \ldots, x_y$ fournissent les composantes générales de la pression $\Xi_x, \ldots, \Xi_y$, celles par rapport aux composantes du champ électrique et magnétique, les moments électriques ξ, η, ζ, et magnétiques α, β, γ de l'unité de volume; la première dérivée partielle négative par rapport à la température donne l'accroissement d'entropie de l'unité de volume déterminé par les autres arguments. S'il s'agit, avec les composantes de la dilatation, toujours extrêmement petites, de variations de la température également très petites, et de faibles composantes des champs, on peut développer Ω suivant les puissances de ces variables et conserver seul le terme de degré plus bas qui intervienne (celui du second degré). La spécialisation de cette expression pour les différents systèmes cristallographiques peut alors être faite d'après les principes de la page 314, et la meilleure manière de l'effectuer est une décomposition convenable de Ω en termes plus simples, comme celle qui a été faite page 299.

Pour les phénomènes de la thermoélasticité, les termes dépendant de $x_x, \ldots, x_y$ et τ interviennent seuls. Ω est donc ici composé d'une fonction homogène du second degré des $x_x, \ldots, x_y$, c'est-à-dire du potentiel élastique ordinaire f, d'un terme en τ^2 et d'un terme bilinéaire en τ et $x_x, \ldots, x_y$. Nous pouvons donc poser :

$$(94) \qquad \Omega = f - \tau(q_1 x_x + q_2 y_y + \ldots + q_6 x_y) - \frac{1}{2} r \tau^2,$$

où les q_h et r représentent des constantes.

On a alors, pour les composantes de la pression, les formules

$$(95) \qquad \Xi_x = X_x + q_1 \tau, \qquad \ldots, \qquad \Xi_y = X_y + q_6 \tau,$$

Digitized by Google

où $X_x, \ldots, X_y$ possèdent les valeurs indiquées dans (41); les termes $q_h\tau$ sont donc les composantes thermiques de la pression, qui s'ajoutent aux composantes purement élastiques ou isothermiques $X_x, \ldots, X_y$ lors des changements de température.

Si, par exemple, les actions extérieures font défaut, $\Xi_x, \ldots, \Xi_y$ sont nuls, et en substituant les valeurs (41) pour $X_x, \ldots, X_y$ il résulte de (95) des expressions pour les composantes de la dilatation correspondant à la variation de température τ, de la forme

$$(96) \qquad x_x = a_1\tau, \qquad y_y = a_2\tau, \qquad \ldots, \qquad x_y = a_6\tau;$$

les *coefficients de déformation thermique* a_h, définis par ces équations, sont donnés par les formules :

$$(97) \qquad a_h = q_1 s_{h1} + q_2 s_{h2} + \ldots + q_6 s_{h6},$$

qui, résolues par rapport aux q_h, donnent aussi

$$(98) \qquad q_h = a_1 c_{h1} + a_2 c_{h2} + \ldots a c_{6h6}.$$

Ces dernières formules sont particulièrement intéressantes, parce qu'elles rendent possible le calcul des constantes q_h des pressions thermiques en partant des constantes de déformation élastique et thermique accessibles à l'expérience. Et leur détermination permet d'apercevoir, d'une part, la grandeur absolue des pressions produites par des variations de température, de l'autre elle permet d'apprécier si et de combien ces pressions varient avec la direction dans le cristal.

L'observation a démontré, relativement à ces dernières questions, que les pressions thermiques, comme les pressions élastiques, sont fonctions de l'orientation de l'élément de surface sur lequel elles agissent, qu'elles sont positives, quand même le cristal se contracte dans une direction par l'échauffement, et que l'effet d'une élévation de température ne peut en général être annulé par une pression uniforme en tous sens.

Pour l'accroissement de l'entropie H de l'unité de volume, qui correspond aux déformations $x_x, \ldots, x_y$ et à la variation de température τ, on tire, d'après ce qui précède, de (94) l'expression

$$(99) \qquad H = q_1 x_x + q_2 y_y + \ldots + q_6 x_y + r\tau.$$

Si Θ_0 représente la température absolue initiale à partir de

Digitized by Google

laquelle on compte le (petit) accroissement τ, $\Theta_0 H$ est, d'après les principes de la Thermodynamique, la quantité de chaleur Q communiquée à l'unité de volume du cristal mesurée en unités mécaniques et $\frac{Q}{\tau}$ la *capacité calorifique* Γ de l'unité de volume. *Par conséquent $r\Theta_0$ est égal à cette capacité dans le cas où la déformation fait défaut.*

Quand le phénomène est adiabatique, c'est-à-dire sans échange de chaleur, on a $H = 0$ et cette équation donne, en y substituant l'expression donnée par (99) pour H, la valeur τ de la variation de température conséquence de la déformation seule. Substituant cette valeur dans les expressions (95) pour les composantes générales de la pression $\Xi_x, \ldots, \Xi_y$, on obtient des expressions homogènes en $x_x, \ldots, x_y$ qui jouent le même rôle, pour tous les phénomènes élastiques adiabatiques, que les formules fondamentales (41) pour les phénomènes isothermiques; à la place des constantes d'élasticité isothermique c_{hk} il s'y trouve les constantes adiabatiques C'_{hk}, reliées aux précédentes par les formules

$$c'_{hk} = c_{hk} + \frac{q_h q_k}{r}. \tag{100}$$

On doit de même adjoindre aux *modules* d'élasticité isothermiques, seuls employés ci-dessus, des modules adiabatiques. Le rapporteur a calculé les paramètres adiabatiques pour les cristaux dont on connaît les paramètres isothermiques. Les différences entre ces deux sortes de grandeurs sont assez notables pour quelques corps.

Les phénomènes isothermiques et adiabatiques sont des cas extrêmes dont les phénomènes réels s'approchent suffisamment dans certains cas pour pouvoir être identifiés avec eux.

Nous considérons un phénomène élastique comme isothermique quand il se produit dans un milieu de température constante avec une lenteur telle que la variation de température produite, d'après ce qui précède, par la déformation elle-même ait le temps de disparaître presque complètement par conduction thermique. Nous le considérerons comme adiabatique, quand les modifications se produisent avec une rapidité telle que la conduction thermique ne puisse avoir que des effets extrêmement petits. Le premier cas est celui des méthodes d'observation statiques, le second celui de toutes les vibrations rapides, c'est celui des phénomènes acous-

Digitized by Google

tiques. Dans le premier cas on est autorisé, par conséquent, à opérer avec les constantes et modules isothermiques, dans le deuxième avec les constantes et modules adiabatiques.

Comme les considérations ci-dessus fournissent en même temps les lois des déformations thermiques et celles de la chaleur de déformation, de même des considérations analogues avec un potentiel Ω généralisé en tenant compte des composantes du champ électrique donnent les lois de la piézo- et pyroélectricité et celles des phénomènes réciproques de l'électrostriction et de l'échauffement électrique des cristaux. Mais nous sommes obligés de nous en tenir ici à la simple mention de l'existence de ces relations.

Digitized by Google

LA

DÉFORMATION DES SOLIDES,

PAR A. MESNAGER,

INGÉNIEUR DES PONTS ET CHAUSSÉES, DIRECTEUR DES LABORATOIRES
DE L'ÉCOLE DES PONTS ET CHAUSSÉES.

Lorsqu'on soumet un corps solide à des efforts croissants, on observe deux périodes bien distinctes :

1° Tant que les efforts ne dépassent pas certaines valeurs, les déformations leur sont sensiblement proportionnelles et disparaissent avec ces efforts. On appelle ces déformations, *déformations élastiques*.

2° Au delà de certaines valeurs des efforts, les déformations croissent plus rapidement; si l'on vient à supprimer les efforts, elles ne disparaissent qu'en partie. Elles sont alors en partie *élastiques*, en partie *permanentes*.

Nous n'envisageons que les solides isotropes; dans les solides hétérotropes, les phénomènes sont analogues mais un peu plus difficiles à étudier.

I. — Déformations élastiques.

Nous supposons les efforts assez faibles pour qu'ils ne soient accompagnés d'aucune déformation permanente.

Un certain nombre de corps paraissent jouir de la propriété de ne pouvoir subir, à la température ordinaire, que des déformations élastiques et se prêtent, par suite, très bien à cette étude. Le verre est de ce nombre. Ces corps sont généralement appelés *cassants*

Digitized by Google

parce qu'ils se brisent sous de faibles déformations, par opposition aux corps *malléables* ou *doux,* qui prennent, avant de se rompre, des déformations permanentes considérables.

Les corps cassants, non susceptibles de déformations permanentes, se rompent toujours suivant des surfaces normales à la direction du plus grand axe de l'ellipsoïde des tensions; c'est ainsi qu'à la traction simple ils se brisent suivant un plan normal à l'effort de traction, en cylindre à la torsion, la rupture débute suivant une surface de vis à filet carré de pas égal à la circonférence.

A la compression simple, ces mêmes corps se rompent suivant des surfaces parallèles à la direction de la compression, donc normale à la plus grande dilatation. Ils semblent donc se rompre dès que la dilatation dépasse une certaine valeur. Cette rupture, qui indique que la *cohésion* est dépassée dans le sens transversal, ne peut évidemment se produire sans que, par un mécanisme quelconque, des forces transversales entrent en lutte avec la cohésion. Nous croyons donc rationnel d'admettre que, par un mécanisme encore inconnu, toute force normale appliquée à un solide engendre des forces perpendiculaires intérieures auxquelles sont dues les déformations transversales. Soit η le rapport de la contraction longitudinale à la dilatation transversale produite par une compression; les efforts transversaux sont liés à l'effort normal ν par la relation

$$-\nu \frac{\eta}{1-\eta}$$

et si ν_1, ν_2, ν_3 sont trois tensions normales perpendiculaires entre elles, on doit avoir pour l'équilibre

$$\pi > \frac{\nu_3}{1-\eta} - (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) \frac{\eta}{1-\eta},$$

π étant la cohésion et ν_3 la plus grande tension.

Les déformations élastiques font l'objet de la théorie de l'élasticité. On a déterminé par l'expérience les coefficients qui lient les déformations aux forces extérieures. La théorie subsiste donc sans modification, que ces efforts produisent ou non des efforts transversaux intérieurs.

Elle suppose l'indépendance des effets des forces. On a

Digitized by Google

reconnu que cette indépendance n'existait pas dans le cas des déformations permanentes; aussi s'est-on demandé si l'on était bien fondé à l'admettre pour les déformations élastiques, que certains auteurs ont assimilées à tort aux déformations permanentes. Les vérifications ne laissent aucun doute à cet égard.

L'étude des vibrations, la mesure des déformations, l'examen des surfaces de rupture des corps cassants permettent de vérifier les conséquences de la théorie. Nous voulons appeler l'attention sur les facilités que la biréfringence offre pour contrôler d'une façon complète la répartition des efforts.

Un polariseur et un analyseur étant tournés à l'extinction, si l'on place entre eux un morceau de verre recuit, terminé par des plans normaux au rayon et soumis à des efforts normaux à ce rayon, *le rayon restera éteint si le verre n'est soumis à aucun effort ou à un système d'efforts tels que l'ellipsoïde d'élasticité ait ses plans principaux parallèles à ceux de l'analyseur et du polariseur.*

Dans tous les autres cas la lumière sera rétablie, mais sera colorée. Sa coloration est fonction de la différence des efforts principaux perpendiculaires au rayon. Si φ est l'angle de l'un des efforts principaux avec le plan principal du polariseur, à la sortie de l'analyseur on recueille deux vibrations lumineuses dans le même plan dont l'amplitude est égale à celle de la vibration reçue par le polariseur, multipliée par $\sin\varphi \cos\varphi$, et la différence de marche

$$\frac{\lambda}{2} + \frac{\delta}{30000} \quad (^1),$$

λ étant la longueur d'onde et δ la différence des efforts principaux en kg : mm².

On a donc en chaque point la même coloration que dans les anneaux de Newton pour une épaisseur $\frac{1}{2}\frac{\lambda}{30000}$.

En faisant tourner le système formé par un analyseur et un polariseur rendus solidaires, on peut donc avoir en chaque point les axes au moyen de la direction de l'extinction. Au moyen de la

(1) Le coefficient $\frac{1}{30000}$ a été déterminé par Wertheim (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XL, 1854).

Digitized by Google

coloration, ou d'un compensateur, on détermine la différence des efforts principaux.

Leur somme divisée par le coefficient d'élasticité du verre et multipliée par le rapport connu de la contraction transversale à l'allongement est égale à la variation d'épaisseur. Cette dernière se mesure par comparaison avec des plans fixes.

On peut donc trouver expérimentalement la solution complète de problèmes d'élasticité non encore résolus par le calcul.

Pour la vérification des déductions de la théorie de l'élasticité, on peut, en général, se contenter de déterminer la direction des axes et leur différence, ce qui est très facile.

Exemples :

1. *Pièce pressée suivant une ligne droite normale aux faces latérales.* — M. Flamant, inspecteur des Ponts et Chaussées, a donné (*Annales des Ponts et Chaussées*, 1893) la solution du problème d'élasticité suivant :

Un solide indéfini est limité à un plan horizontal et à deux plans verticaux; ses éléments ne sont susceptibles que de mouvements parallèles à ces deux plans verticaux. Il est chargé uniformément suivant une droite oy du plan horizontal, droite perpendiculaire à un des plans latéraux.

Cette solution convient, en remplaçant les premiers coefficients d'élasticité par d'autres, au cas où les éléments sont libres de se déplacer en tous sens pourvu que le solide reste mince.

Dans la solution de M. Flamant, chaque élément du corps est en effet soumis, suivant les directions principales ox, oy, oz, à des tensions

$$0, \quad -\nu_1\eta, \quad -\nu_1$$

(ν_1 tension suivant ox; η coefficient de contraction latérale), et, par suite, subit dans ces mêmes directions les allongements

$$\nu_1\frac{\eta+\eta^2}{\varepsilon}, \quad 0, \quad -\nu_1\frac{1-\eta^2}{\varepsilon},$$

ε coefficient d'élasticité.

Si je considère le même élément soumis à un système de forces principales parallèles aux précédentes

$$0, \quad 0, \quad -\nu$$

Digitized by Google

et pris dans une autre substance dont les coefficients soient tels que les déformations parallèles au plan xoy soient les mêmes, c'est-à-dire que

$$\nu_1 \frac{\eta'}{\varepsilon'} = \nu_1 \frac{\eta + \eta^2}{\varepsilon}, \qquad \nu_1 \frac{\eta'}{\varepsilon'}, \qquad -\frac{\nu'}{\varepsilon'} = -\nu_1 \frac{1 - \eta^2}{\varepsilon},$$

les déplacements u et w seront les mêmes, les déplacements v seuls changeront. De telle sorte que l'on aura

$$u = u', \quad v = 0, \quad w = w',$$
$$\frac{dv'}{dy} = \nu_1 \frac{\eta'}{\varepsilon'}.$$

Les expressions qui donnent u et w en fonction de ν, et des coefficients d'élasticité λ et μ conviendront pour les déplacements dans les deux cas. En y remplaçant λ et μ par leurs valeurs en fonction de λ' et μ', on aura les relations entre u', v' et λ', μ' qui seront les solutions du nouveau problème.

On voit immédiatement, en particulier, que les efforts ν_x, ν_y et τ parallèles à deux axes fixes, déterminés par M. Flamant, qui sont indépendants de λ et μ, ne changeront pas.

De l'expression à laquelle M. Flamant est parvenu à la fin de son Mémoire (p. 260), on tire immédiatement les conclusions suivantes :

Les surfaces isostatiques ou surfaces tangentes aux plans principaux sont des plans passant par la droite qui supporte la charge et des cylindres de révolution autour de cette droite. Les ellipsoïdes des efforts sont tous réduits à une droite dont le prolongement passe par la droite suivant laquelle est appliquée la charge. La valeur de la tension principale est en M

$$\nu_1 = -\frac{2P}{\pi e r} \cos\alpha,$$

P poids appliqué;
$\pi = 3,1415\ldots$;
e épaisseur du verre;
r distance à la droite chargée;
α angle avec la verticale.

Les efforts varient donc en raison inverse de la distance. Les

Digitized by Google

tubes formés par les surfaces isostatiques sont de véritables tubes de force, dans le sens de la Physique. Une portion de surface quelconque coupant un de ces tubes supporte une pression totale constante.

Pour que la pression principale soit constante (ou la différence des pressions principales, puisque deux sur trois sont nulles), il suffit que

$$\frac{\cos\alpha}{r} = \text{const.}$$

Cela a lieu pour des cylindres tangents à la surface supérieure suivant la ligne chargée; car on a

$$d\cos\alpha = r,$$

d étant le diamètre.

Donc la différence des pressions principales sera constante suivant des cylindres droits circulaires ayant pour base des cercles décrits sur des portions quelconques de la verticale rencontrant la charge comme diamètre.

Les diamètres des cylindres dans lesquels la pression croîtra comme les nombres 1, 2, 3, ..., seront entre eux comme les inverses de ces nombres $\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$.

On vérifie qu'il en est bien ainsi dans une pièce de verre pressée suivant une ligne de sa surface par un cylindre de cuivre de très petit diamètre et appuyée d'autre part d'une manière quelconque, pourvu qu'on ne considère qu'une région suffisamment éloignée des points d'appui que la solution suppose à l'infini.

Quelle que soit l'orientation du système formé par le polariseur et l'analyseur croisés, on voit des cercles irisés tangents à la surface supérieure au point de contact. C'est l'apparence bien connue sous le nom d'*œil de paon*. En lumière monochromatique il est facile de vérifier que les diamètres des cercles sont entre eux comme les nombres $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \ldots$.

2. *Barreau fléchi sous un moment constant.* — On obtient ce cas de flexion dans la partie centrale de l'appareil connu sous le nom de *pince à courber le verre*. Le barreau est soumis aux extrémités à deux efforts verticaux égaux dirigés vers le haut, par

Digitized by Google

exemple, en deux points situés à des distances égales de l'extrémité à deux efforts verticaux égaux dirigés vers le bas. Entre ces deux derniers points le moment est constant. La théorie indique que les efforts principaux sont en chaque point horizontaux et ont pour expression

$$6\frac{Pb}{eh^3}y,$$

P pression totale;
b distance des efforts de sens contraire;
e épaisseur du barreau;
h hauteur du barreau;
y distance au plan horizontal passant à moitié de la hauteur.

On constate effectivement que, sauf aux abords des points pressés, on a, entre deux nicols croisés, des bandes parallèles au plan horizontal passant au milieu de la hauteur, fibre neutre qui est noire, quelle que soit l'orientation. En lumière monochromatique ces bandes sont équidistantes.

3. *Barreau fléchi chargé d'un poids unique en son milieu.* — D'après la théorie, une pièce semblable est dans une section verticale, non voisine des appuis ou de la charge, sollicitée par des efforts qui sont le résultat de la superposition d'efforts normaux horizontaux analogues à ceux du cas précédent (dus au moment fléchissant) et d'efforts tangentiels (dus à l'effort tranchant). C'est un cas bien net de superposition d'efforts.

En particulier, la théorie indique que, suivant l'axe moyen, on a deux efforts principaux égaux et de signe contraire, inclinés de 50 grades sur la direction des forces extérieures. Ces efforts sont, au contraire, horizontaux près des surfaces supérieure et inférieure. C'est effectivement ce qu'a constaté expérimentalement M. Carus Wilson [1].

Les différences près des appuis tiennent à ce que les formules qu'on possède jusqu'à présent ne résolvent pas complètement le problème de l'équilibre du solide fléchi.

Elles supposent : 1° que les efforts normaux à la section faisant équilibre au moment fléchissant suivent une loi linéaire, ce qui est très près de la vérité dès qu'on s'éloigne des points d'appli-

[1] *Phil. Mag.*, t. XXXIII, p. 481; décembre 1891.

Digitized by Google

cation des forces extérieures [1]; 2° que, par conséquent, les efforts tangentiels sont répartis dans la hauteur suivant une loi parabolique, ce qui ne peut être vrai qu'à une certaine distance du point d'application des forces extérieures.

II. — Déformation permanente.

Quelle que soit la déformation permanente, le volume reste invariable. Les petites différences signalées dans quelques expériences de traction peuvent fort bien s'expliquer par des fentes.

Si l'on opère sur des pièces semblables, d'une même matière, dans le même état, soumise à des forces semblablement disposées, il faut, pour changer les dimensions dans un même rapport, des efforts totaux proportionnels dont le coefficient de similitude est le même que celui des pièces et un travail proportionnel au carré de ce coefficient.

Traction. — Si l'on porte en abscisses les allongements bruts et en ordonnées les efforts bruts nécessaires pour les produire, on obtient, comme résultat d'expérience, une courbe qui est d'abord formée d'un tronçon OM à peu près rectiligne, très voisin de l'axe des y (allongement élastique); puis, à partir de la limite d'élasticité, d'une portion MN de courbe ascendante s'écartant rapidement de l'axe Oy; enfin, après avoir atteint un certain maximum en N, dans une dernière portion NP les ordonnées décroissent jusqu'à la rupture.

Si, l'état du corps étant représenté par un point quelconque Q de la courbe situé entre M et N, on diminue la charge, on décrit une droite QR parallèle à MO. Si la charge augmente à nouveau, on décrit cette droite en sens contraire jusqu'en Q. *Le corps est donc élastique et a une nouvelle limite élastique représentée par le point* Q, *supérieure à celle qu'il avait initialement. Le coefficient d'élasticité est sensiblement constant.*

Quand l'état du corps est représenté par le point N, où la résis-

---

[1] Clebsch, *Élasticité;* traduction française. Note de MM. de Saint-Venant et Flamant, p. 186. *Voir* aussi Navier et Saint-Venant, *Résistance des matériaux,* 3e édit., p. 33.

Digitized by Google

tance totale est maximum, commence le *phénomène de la striction*. La déformation se localise. Jusque-là, en effet, si une section se trouvait plus faible que les autres, elle était seule à prendre une déformation permanente qui lui communiquait bientôt une résistance égale aux autres (la courbe étant ascendante), et l'allongement restait uniforme. A partir du maximum, toute section faible reste faible et devient de plus en plus faible par déformation ; la déformation est localisée.

On utilise fréquemment la courbe obtenue en multipliant les ordonnées de la précédente par $\frac{1+\lambda'}{S}$, λ' étant l'allongement relatif de la longueur initiale, S la section initiale. Les ordonnées de cette dernière courbe sont les efforts par unité de section actuelle, les abscisses les allongements de l'unité de longueur initiale.

Elle met en évidence le fait important suivant :

La résistance par unité de surface s'accroît constamment pendant la traction, même pendant la période de striction.

Pour avoir les efforts par unité de section actuelle rapportés aux allongements de l'unité de section actuelle, il suffit de prendre pour abscisses les logarithmes népériens des longueurs dans lesquelles s'est transformée l'unité de longueur initiale. L'unité de longueur est, en effet, devenue $1+\lambda'$, et son allongement $\frac{d\lambda'}{1+\lambda'}$. Or

$$\int \frac{d\lambda'}{1+\lambda'} = \mathrm{Log}_e(1+\lambda').$$

Cette courbe, fort peu différente de la précédente, a l'avantage sur elle de donner des arcs toujours superposables, quel que soit l'état initial du métal, dont elle est indépendante.

Depuis longtemps on a remarqué que les ruptures des corps doux se font sous des angles constants, dirigés symétriquement par rapport aux plans principaux de l'ellipsoïde de Lamé.

Thime, professeur à l'Institut des Mines de Saint-Pétersbourg, dans un Mémoire de 1877, indiqua que le refoulement de la matière dans le rabotage des métaux est, quelle que soit l'inclinaison de l'outil, limitée à un plan faisant un angle constant avec la direction de l'outil, ce qui semblait indiquer une déformation par glissement.

Digitized by Google

M. Hartmann [1] appela l'attention sur les lignes qui se produisent à la surface des métaux quand la limite d'élasticité est dépassée. Il mesura leurs formes et leurs angles dans un grand nombre de cas classés méthodiquement. Il montra qu'à la traction simple en particulier il se produit deux systèmes de lignes faisant avec la direction de traction un angle constant α plus grand que 50 grades, indépendant de la température et de l'écrouissage.

En examinant un certain nombre d'éprouvettes minces rectangulaires, nous avons reconnu [2] que les éprouvettes, qui ne présentaient qu'une seule ligne bien nette sur les grandes faces, étaient désaxées de part et d'autre de cette ligne. Il est visible qu'une partie de l'éprouvette a glissé par rapport à l'autre suivant un plan passant par la ligne et normal aux grandes faces.

Quand deux lignes symétriques par rapport à la direction de la traction se coupent successivement, la seconde sectionne la première en deux tronçons qui cessent d'être dans le prolongement l'un de l'autre.

Dans les éprouvettes rectangulaires épaisses, les lignes généralement sur une face font l'angle α avec l'arête et se retournent sur l'autre normalement à l'arête.

La déformation permanente est donc constituée par des glissements qui se produisent dans des plans faisant avec la direction de la traction un angle fixe.

Guidé par la forme des surfaces de rupture dans les métaux, Duguet, capitaine d'artillerie, avait, en 1885 [3], constitué une théorie de la déformation permanente basée sur la supposition d'une déformation par glissement. Il faisait remarquer que la résistance au cisaillement devait être affectée par la pression normale, les ruptures par glissement ne se produisant pas suivant une pente de $\frac{1}{1}$. Il fallait donc que cette résistance, que l'on désigne souvent aujourd'hui sous le nom de *dureté,* fût modifiée par le

---

(1) *Comptes rendus,* t. CXVIII, p. 520; 5 mars 1894. — *Distribution des déformations.* Berger-Levrault, 1894.

(2) *Comptes rendus,* t. CXXVI, p. 379; 14 février 1898.

(3) Duguet, *Déformation des corps solides,* t. II, p. 28. Berger-Levrault.

Digitized by Google

frottement (¹) du solide sur lui-même; il posait, au moment de la rupture (p. 31) (²),

$$\text{Maximum}\,(T \mp Nf) = G,$$

T effort tangentiel;
N effort normal;
G dureté au moment de la rupture,
formule qu'il étendait à la rupture de l'équilibre élastique (p. 47)

$$\text{Maximum}\,(T \mp Nf) = \mathcal{G}.$$

Il reconnaissait ainsi que l'équilibre devait se rompre, dans le cas de traction simple, dans des plans faisant avec la direction de traction des angles de plus de 50 grades et qu'à la compression on devait obtenir l'angle complémentaire. C'est ce qu'a constaté M. Hartmann (³).

Duguet parvenait toutefois à une autre conséquence, contredite par l'expérience : la limite d'élasticité à l'extension devait être 0,7 de la limite d'élasticité à la compression.

Il donnait, il est vrai, une explication plausible. L'expérience ne devait montrer que des différences de 0,1 entre les deux limites, grâce aux efforts obliques dus aux imperfections de la machine ou des éprouvettes.

Un assez grand nombre d'expériences récentes semblent indiquer que ces limites sont plus rapprochées encore (⁴). Quelques observateurs, toutefois, donnent des valeurs très notablement dif-

---

(¹) L'hypothèse d'un frottement intérieur analogue au frottement d'un solide sur un autre est rationnelle. On peut s'étonner qu'on ait si longtemps considéré les solides comme formés de molécules ne réagissant que suivant la droite joignant leurs centres. Dans ces conditions, la résistance au glissement serait insignifiante; même pendant le glissement par raison de symétrie, la résultante des efforts devrait rester normale au plan de glissement.

(²) M. Maurice Lévy a employé une formule équivalente pour la résistance des barrages (*Comptes rendus*, 5 août 1895).

(³) Dans les métaux ferreux, le frottement paraît plus fort au départ que dans le mouvement, peut-être par suite d'un changement d'état. Quand, après déformation, on supprime l'effort, on n'obtient de nouveau la déformation que sous un effort plus grand que précédemment, mais qui ne tarde pas à diminuer rapidement jusque vers cette valeur précédente. Ce maximum explique l'importance par localisation des premières lignes, au contraire mal visibles dans le cuivre avant la striction.

(⁴) Dupuy, *Annales des Ponts et Chaussées;* 1897. — Galy-Aché et Charbonnier, *Rapport au Congrès des méthodes d'essai;* Paris, 1900.

Digitized by Google

férentes [1]. Nous avons fait quelques expériences de flexion de barreaux d'acier sous moment constant, dans le but de déterminer, au moyen de l'apparition des premières lignes d'Hartmann, la relation entre les limites d'élasticité à l'extension et à la compression simples. Nous n'avons pu trouver de différence appréciable. Les lignes à la compression, plus visibles que les lignes à la traction, ont paru parfois se montrer plus tôt; sur les faces latérales elles s'étendraient sensiblement à la même distance.

Si, dans les formules de Duguet, on ajoute à l'effort normal l'effort transversal qui semble produire l'éclatement des solides cassants à la compression, on rapproche les limites et l'on peut s'expliquer l'égalité que paraît indiquer l'expérience.

Cet effort complémentaire explique aussi l'effet d'orientation que la surface paraît produire sur les plans de glissement.

L'hypothèse du frottement interne conduit en effet à cette conclusion que, si l'ellipsoïde de Lamé a trois axes inégaux, l'équilibre devra se rompre par glissement suivant deux plans passant par l'axe moyen de l'ellipsoïde et faisant avec le plus grand l'angle α (en convenant de compter positives les extensions).

Si l'ellipsoïde est de révolution (cas d'une traction simple), les plans suivant lesquels s'opèrent les glissements étant uniquement astreints à faire l'angle α devraient couper la surface suivant toutes sortes de directions. Or, l'expérience montre qu'au contraire leurs traces font un angle fixe égal à α. Sur un cylindre [2], en particulier, ils forment des hélices, ce qui indique nettement leur orientation par la surface. L'axe de l'ellipsoïde normal à celle-ci devant être uniformément nul, pour qu'il soit l'axe moyen il faut que l'axe parallèle à la surface et normal à l'extension soit un axe de compression, donc que tout effort principal donne naissance à un effort principal de signe contraire.

Les études de métallographie microscopique ont montré que les cristaux relativement gros après le recuit deviennent d'autant plus petits que le métal a subi des déformations permanentes plus considérables. Il y a donc cisaillage de ces cristaux dans la déformation permanente. L'écrouissage peut être considéré comme une fonction de la dimension de ces cristaux.

---

(1) Rejtö, *Die Innere Reibung;* Arthur Félix, Leipzig.
(2) Hartmann, *Distribution des déformations.*

Digitized by Google

Il est donc vraisemblable que l'accroissement de la résistance élastique à la suite d'une déformation permanente, que la résistance au cisaillement ou la dureté, n'est pas une fonction vectorielle, mais est la même dans toutes les directions en un point. L'éprouvette que l'on pourrait prélever aurait même limite d'élasticité, quel que fût le sens dans lequel on la prélevât. Le fait a été vérifié au Laboratoire de l'Artillerie de marine (1). Les corps isotropes restent donc isotropes en chaque point.

L'écrouissage étant une fonction des glissements qui constituent les déformations permanentes, il ne dépend que de ces glissements, non des forces qui les ont produites. Considérons un cube dont deux faces parallèles verticales, par exemple, sont maintenues dans deux plans invariables; qu'il soit déformé par des tensions horizontales appliquées sur les deux faces verticales libres, ou par des compressions verticales appliquées sur les deux bases, ou par les deux systèmes de force simultanément, les glissements étant les mêmes dans les mêmes plans faisant l'angle α avec la direction de traction, l'écrouissage sera le même.

L'allongement et le raccourcissement infiniment petits étant ici les mêmes en vertu du principe de la conservation des volumes, on peut dire que, pour le même allongement infiniment petit par traction ou par compression, l'écrouissage est le même.

On peut même énoncer la proposition générale : *un raccourcissement infiniment petit par compression simple donne même écrouissage que l'allongement égal par tension simple.*

En effet :

1° Tant que les accroissements sont infiniment petits, l'écrouissage est proportionnel à la déformation.

2° Le raccourcissement infiniment petit $-d\lambda'$ peut être décomposé en n parties égales $-\frac{d\lambda'}{n}$. Pendant chaque partie $\frac{1}{n}$ de la déformation on ne permet les déplacements que parallèlement à un plan passant par la direction de la compression. On change la direction de ce plan pour chaque partie $\frac{1}{n}$ de la déformation $-d\lambda'$. Dans chaque azimut l'écrouissage est le même que pour l'allongement égal.

---

(1) Galy-Aché et Charbonnier, *Rapport au Congrès des méthodes d'essai.*

Digitized by Google

Par un raisonnement analogue on verrait que :

Pour un allongement quelconque, l'accroissement de la dureté est le même, quelles que soient les déformations (égales ou inégales) qui en aient été la conséquence dans des sens perpendiculaires. Il en est de même pour un raccourcissement quelconque.

L'allongement λ'_1 *et le raccourcissement* λ'_2, *qui donnent même écrouissage, sont liés par la relation*

$$(1 + \lambda'_1)(1 - \lambda'_2) = 1.$$

L'écrouissage est une fonction de la valeur du travail qu'il aurait fallu dépenser sur le corps en n'employant que des forces de traction pour produire la déformation. Si les deux limites d'élasticité ne sont pas égales, *le travail serait différent,* mais dans un rapport fixe avec le précédent, en employant des forces de compression.

On peut, avec les relations précédentes, déduire les courbes de *compression* des courbes d'*extension.* On connaît, en effet, les abscisses allongement et raccourcissement correspondant à une même dureté, autrement dit à des limites élastiques dont le rapport est connu, celui des limites élastiques du corps considéré.

Flexion. — On peut, des courbes de traction et de compression, déduire le moment résistant d'une barre qui subit des déformations permanentes. Il suffit de tenir compte de ce que les sections restent planes, fait expérimental.

Le coefficient d'élasticité restant constant quelle que soit la déformation permanente subie, *les formules de l'élasticité s'appliquent à un corps qui a subi des déformations permanentes quelconques dans ses différentes parties* en tenant compte, s'il y a lieu, des tensions intérieures qui peuvent y exister.

Sous des charges croissantes, les glissements commencent dans des surfaces faisant l'angle α avec le plus grand axe de l'ellipsoïde des tensions et passant par l'axe moyen. Par suite du dépassement de la limite d'élasticité en un certain nombre de points, les efforts cessent de croître proportionnellement aux allongements; leur répartition est donc changée. Les lignes d'Hartmann se prolongent en se modifiant suivant la nouvelle répartition des efforts. Leur

Digitized by Google

figure, après développement complet, ne peut donc se déduire des efforts de la période élastique.

Conclusions.

Un corps soumis à des efforts se déforme élastiquement suivant les lois de la théorie de l'élasticité, tant qu'en tout point les efforts principaux sont tels que

$$(1) \qquad \gamma > \frac{\nu_3}{1-\eta} - (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)\frac{\eta}{1+\eta},$$

γ, cohésion; $\nu_3 > \nu_2 > \nu_1$, tensions principales; η, rapport de l'allongement à la contraction latérale dans la traction simple;

$$(2) \qquad \delta > \frac{\nu_3 + \nu_1}{2}\,\frac{1-2\eta}{1-\eta}\tang\psi + \frac{\nu_3 - \nu_1}{2(1-\eta)}\,\frac{1}{\cos\psi},$$

δ, dureté; $\tang\psi$, coefficient de frottement intérieur; $\psi = 2\alpha - \frac{\pi}{4}$, α étant l'angle des lignes d'Hartmann avec la direction de traction simple.

Si, la condition (2) étant remplie, la condition (1) cesse de l'être, le corps se rompt sans déformation permanente préalable.

Si l'inverse se produit, il y a déformation permanente; δ croît avec la déformation en général et, par suite, celle-ci est limitée et uniforme. Si δ décroît, il peut y avoir rupture par glissement.

Pour être en état de prévoir toutes les déformations lentes d'un solide isotrope à une température déterminée, il faut connaître :

1° Sa cohésion γ, que l'on peut déterminer par la résistance à l'arrachement d'éprouvettes entaillées;

2° L'angle α des lignes d'Hartmann ou le coefficient de frottement intérieur qui paraît constant;

3° La dureté δ ou résistance au cisaillement en fonction d'une série de déformations, par exemple de celles qui se produisent dans la traction. Cela revient à construire la courbe de traction.

Si les déformations devaient être rapides, il faudrait connaître en outre l'accroissement du frottement extérieur en fonction de la vitesse.

Digitized by Google

LA

CONSTITUTION DES ALLIAGES MÉTALLIQUES,

PAR SIR W. ROBERTS-AUSTEN,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ROYALE, DIRECTEUR DES ESSAIS
A LA MONNAIE DE LONDRES,

ET

A. STANSFIELD,
DOCTEUR ÈS SCIENCES.

Traduit de l'anglais par P. Langevin,
Préparateur à la Sorbonne.

INTRODUCTION.

Quand l'étude de la Chimie commença à faire de rapides progrès, après que John Dalton eut découvert, en 1803, la loi des proportions multiples et formulé, en 1808, son hypothèse atomique, l'attention des chimistes se dirigea principalement vers la recherche de la nature et des propriétés des corps tels que les sels, pour lesquels les conclusions de la théorie atomique se vérifiaient de la manière la plus évidente.

Comme les alliages métalliques se trouvent sur la limite des domaines du chimiste et du physicien, ils furent naturellement beaucoup négligés dans cette première période, et quand, plus tard, leur étude fut sérieusement entreprise, les différents expérimentateurs se laissèrent, semble-t-il, dominer trop complètement par les idées atomistiques.

Ce fut seulement après que la Physique eut reçu un nouveau développement et que la nature des solutions eut été plus complètement étudiée, qu'il devint possible de se faire une idée exacte de la constitution des alliages. Il est reconnu aujourd'hui que les

Digitized by Google

expériences sur la nature des alliages solides et fondus contribueront notablement à développer nos connaissances sur la constitution des solutions en général.

Méthodes de recherche.

L'étude des alliages, au point de vue du chimiste, s'est montrée difficile, parce que les métaux qui les constituent ne se combinent pas en proportions atomiques simples.

Le physicien, de son côté, s'est trouvé gêné dans la même étude par l'opacité des métaux et des alliages qui excluait l'emploi des méthodes optiques, à quelques exceptions près. Les alliages, de plus, ne sont pas des conducteurs électrolytiques, et un vaste champ d'études s'est ainsi trouvé fermé jusqu'à présent.

En raison de ces difficultés, les méthodes de recherche qui ont été adoptées sont essentiellement indirectes. Presque toutes les propriétés physiques et chimiques des métaux ont été utilisées pour leur étude, et nous pouvons dire, d'une manière générale, que les efforts ont été principalement dirigés dans le but de déterminer:

1° Quels sont, dans un alliage donné ou dans une série d'alliages, les différents groupes de composés qui constituent l'alliage solide. Dans ce sens, il faut rechercher la composition chimique, la proportion et la répartition de chaque groupe.

2° Dans quelles conditions certains de ces groupes constituants cristallisent ou se séparent de l'alliage fondu pendant la solidification. Toutes les modifications moléculaires ou autres qui peuvent se produire pendant le refroidissement ultérieur de la masse métallique jusqu'à la température ordinaire doivent aussi être observées.

Quand des indications complètes sur ces deux points ont été obtenues, il devient possible de rechercher quelle était la constitution de l'alliage encore en fusion. On peut le considérer comme une solution des différents métaux et de tous les composés chimiques que l'on a rencontrés.

Les changements qui se produisent pendant la solidification et la persistance dans une certaine proportion d'une solution solide mutuelle des métaux peuvent être étudiés ensuite.

Digitized by Google

Les indications nécessaires pour résoudre ces problèmes ont été cherchées dans beaucoup de directions différentes qui peuvent être classées dans deux catégories distinctes :

A. — Groupement chimique des métaux dans un alliage solide.

Les expériences entreprises pour déterminer le groupement chimique des métaux dans un alliage solide comprennent les recherches suivantes :

a. Examen microscopique d'une surface polie ou creusée par un réactif. — Cet examen fut entrepris d'abord pour le fer et l'acier par Sorby, dont les publications remontent à 1864. Les autres recherches sur la structure microscopique de l'acier sont dues principalement à Martens, Osmond, Wedding et Werth, tandis que Stead s'est occupé spécialement des alliages autres que ceux du fer. Les premiers expérimentateurs se contentèrent le plus souvent de dessiner l'aspect des images vues dans le microscope, mais la photographie est maintenant d'un usage général.

L'application de cette méthode de recherche aux alliages autres que ceux du fer est d'origine relativement récente. Elle doit son développement principalement à Osmond. Elle s'étend rapidement et devrait toujours être associée aux autres modes d'expérimentation.

b. Séparation des éléments constitutifs par des dissolvants convenables, avec ou sans emploi du courant électrique. — Ce procédé est fréquemment essayé pour déterminer la nature des différents éléments constitutifs révélés par le microscope.

c. Force électromotrice de dissolution. — L'essai fait par Laurie et d'autres pour déterminer la constitution des alliages en mesurant la force électromotrice d'un élément de pile formé par l'alliage, un des métaux qui le composent et un électrolyte convenable est en relation étroite avec la méthode précédente.

Les indications fournies par ces expériences sont quelque peu difficiles à discuter, en raison de la constitution très complexe de la plupart des alliages solides.

d. Résistivité électrique des métaux et des alliages. — De nombreuses recherches ont été faites dans cette direction; on peut citer les travaux classiques de Matthiessen et ceux, plus récents,

Digitized by Google

de Dewar et Fleming. Il est certain, d'ailleurs, que de semblables recherches doivent toujours être accompagnées d'un examen micrographique de l'alliage étudié. La détermination de la résistivité des alliages fondus fournira sans doute des documents précieux sur leur constitution.

e. Densité des alliages. — Cette grandeur a été soigneusement déterminée et comparée aux résultats fournis par le calcul à partir des densités des métaux constituants. On a essayé de montrer que les écarts observés sont dus à la solution mutuelle ou à la combinaison des métaux. Les variations brusques ont particulièrement été recherchées et ont été attribuées à la formation de composés chimiques définis.

f. Chaleur de combinaison. — Lord Kelvin a cherché à rendre compte de l'effet Volta par la chaleur de combinaison des métaux. On connaît peut de chose actuellement sur les indications que peuvent fournir ces mesures au sujet de la constitution des alliages ; mais les résultats obtenus prendront plus tard une importance capitale au point de vue quantitatif. Lord Kelvin a été suivi dans cette voie par l'un de nous, par Galt et par Gladstone.

La mesure de la chaleur de combinaison peut se faire en ajoutant un métal à l'autre métal en fusion; mais la chaleur de combinaison des métaux à l'état solide ne peut être obtenue qu'indirectement.

Quelques auteurs ont employé la méthode qui consiste à comparer les chaleurs de dissolution, dans un même acide de l'alliage et des métaux pris séparément; on peut faire cette objection que les produits de la réaction chimique ne sont pas toujours les mêmes. Il doit cependant être possible de choisir des dissolvants qui ne prêtent pas à cette objection. D'autre part, en raison de la nature complexe de la plupart des alliages solides, il importe d'être très circonspect dans la discussion des résultats quantitatifs obtenus par ce procédé.

g. Pouvoir thermo-électrique et différence de potentiel de contact. — On a essayé, sans grand succès jusqu'à présent, de baser des théories de la nature des métaux et des alliages sur la considération de ces propriétés. Les changements plus ou moins brusques qu'elles subissent ont cependant été employés utilement comme indications d'un changement allotropique ou chimique. On

Digitized by Google

peut citer comme exemple le changement des propriétés thermo-électriques du fer à la température de recalescence.

h. Diffusion métallique dans les alliages liquides et solides. — Nos connaissances sur la constitution des métaux et des alliages solides ou liquides se sont beaucoup étendues, grâce aux expériences de diffusion liquide ou solide des métaux, qui ont fait le sujet de la *Bakerian lecture,* faite par l'un de nous en 1896 (1). Les expériences de Spring sur la compression, et celles d'Ewing et Rosenhain sur la croissance des cristaux, ont fourni d'importants résultats. C'est dans des expériences de ce genre, faites sur des alliages solides, que nous devons chercher une plus ample information au sujet de la nature des solutions solides, qui jouent un rôle si important dans la constitution des alliages.

i. Conductibilité électrolytique. — On a cherché à reconnaître s'il n'existe dans les alliages solides ou liquides aucune trace de conductibilité électrolytique; des expériences dans ce sens ont été faites par l'un de nous pour l'*Electrolysis Committee of the British Association* (2).

On chercha à électrolyser un alliage fondu d'or et de plomb; mais, bien qu'un courant très intense ait été employé, aucune trace d'électrolyse ne fut obtenue. Cela peut être dû à ce qu'une diffusion rapide rétablissait l'équilibre de composition de la masse fondue.

B. — Séparation des composés pendant la solidification.

Les expériences destinées à déterminer les conditions dans lesquelles les différents composés se séparent de l'alliage fondu pendant la solidification, et à reconnaître les changements moléculaires ultérieurs, sont aussi de diverses sortes.

a. Recherches pyrométriques. — Des indications de haute importance ont été tirées de l'emploi des pyromètres. Des irrégularités dans la vitesse de refroidissement d'un alliage sont décelées par ces appareils et permettent de déterminer le degré de solu-

(1) Roberts-Austen, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, t. CLXXXVI, p. 383; 1896.
(2) Roberts-Austen, *Brit. Association Report,* 1887.

Digitized by Google

bilité et, dans quelques cas, la composition même des éléments constituants qui se séparent pendant la solidification.

Dans le cas de l'acier et de quelques autres alliages, l'emploi des pyromètres a montré l'existence des changements importants et complexes qui se produisent après la solidification complète de l'alliage.

Des recherches de ce genre furent entreprises dès 1884 par Guthrie (1), qui employait un thermomètre à mercure; mais l'usage, du couple thermo-électrique de M. Le Chatelier (2) et de l'enregistreur photographique imaginé par l'un de nous (3) a entièrement modifié nos idées sur la constitution des alliages. On peut dire que les progrès les plus importants réalisés dans ces dernières années sont dus à l'emploi du pyromètre et du microscope.

Le pyromètre à fil de platine, perfectionné par Callendar et Griffiths, a permis à Heycock et Neville de mesurer avec beaucoup de précision les températures de solidification des alliages.

b. Analyse mécanique des alliages. — Effectuée d'après les indications du pyromètre, la séparation mécanique par compression de la portion déjà solidifiée d'un alliage peut quelquefois être utilisée pour déterminer la composition des alliages eutectiques ou des cristaux qui se forment d'abord pendant le refroidissement.

Les expériences de ce genre sont très difficiles à réaliser, en raison des températures élevées auxquelles elles doivent être faites, et cette raison a quelque peu empêché les expérimentateurs de s'engager dans cette direction.

Cependant les résultats que l'on peut obtenir ainsi sont de grande importance, et il est à souhaiter que ce sujet soit étudié de nouveau. Guthrie (4) fut un des premiers à tenter des expériences de cette nature.

c. Propriétés magnétiques des métaux. — Pour l'acier et les autres alliages des métaux magnétiques, l'étude des variations de la perméabilité magnétique avec la température a rendu l'impor-

---

(1) Guthrie, *Phil. Mag.*, t. XLII, p. 462; 1884.
(2) H. Le Chatelier, *Bull. Soc. Chim.* Paris, t. XLII, p. 2; 1887.
(3) Roberts-Austen, *Proc. Roy. Soc.*, t. XLIX, p. 347; 1891.
(4) *Loc. cit.*

Digitized by Google

tant service d'indiquer à quel moment se produit la modification moléculaire. MM. Le Chatelier, Osmond, Morris (1), Mme Curie (2) et l'un de nous (3) ont publié des résultats dans ce sens.

Après avoir ainsi indiqué rapidement les différentes méthodes qui ont permis d'étudier la constitution des alliages, nous allons essayer de résumer aussi brièvement et aussi exactement que possible les résultats obtenus.

Nous allons considérer les alliages déjà étudiés comme appartenant à un certain nombre de groupes, que nous décrirons successivement en donnant des exemples convenablement choisis.

M. Le Chatelier a beaucoup fait pour créer une classification des alliages : il la base sur la manière dont s'effectue le refroidissement de l'alliage, considéré comme une solution. Ses travaux nous ont été d'un grand secours pour notre classification. L'importance de la série carbone-fer a été reconnue maintenant, et, d'après l'exemple de Matthiessen (4), il est commode de considérer ces composés comme des alliages. Nous les avons donc ajoutés à notre liste, en raison de leur grand intérêt et pour rendre aussi notre classification plus complète.

Classification des alliages.

On connaît d'ordinaire les alliages sous les deux états solide et liquide. L'état gazeux des alliages n'a pas encore été sérieusement étudié et nous pouvons le laisser de côté; mais il faut ajouter que beaucoup d'alliages naturels ont été formés évidemment par condensation de vapeurs métalliques, et cela est également vrai de certains produits métalliques des fours.

Bien que les alliages soient plus importants industriellement à l'état solide qu'à l'état liquide, il est préférable d'étudier d'abord leur constitution à l'état de fusion, parce que, à part quelques exceptions importantes que nous considérerons plus tard, tous les alliages sont passés par la fusion, et leur constitution à l'état

(1) Morris, *Phil. Mag.*, vol. XLIV, p. 213; 1897.
(2) Mme Curie, *Bull. de la Soc. d'Encouragement*, 1898.
(3) Roberts-Austen, *Inst. Mec. Engineers*, Part II, p. 125; 1893.
(4) Matthiessen, *Journ. Chem. Soc.*, p. 20; 1867.

Digitized by Google

solide ne peut s'expliquer complètement que comme une conséquence de l'état liquide antérieur.

Alliages liquides. — D'après ce que nous savons, la constitution de l'alliage fondu est tout à fait indépendante de l'état d'agrégation de l'alliage ou des métaux composants dans l'état solide qui a précédé. Les alliages fondus consistent, comme nous l'avons déjà dit, en une ou plusieurs solutions mutuelles des métaux composants et d'un certain nombre de combinaisons définies. Nous allons étudier d'abord les cas relativement simples où aucune combinaison chimique ne se forme, et nous restreindre aussi à la considération des alliages binaires.

Dans un semblable alliage, chaque métal dissout une certaine proportion de l'autre jusqu'à saturation, et nous obtenons ainsi, en général, deux solutions conjuguées qui peuvent être mélangées mécaniquement sous forme d'émulsion, ou séparées en deux couches par ordre de densité.

La solubilité de chaque métal dans l'autre est une fonction de la température qu'indique clairement la *fig.* 1 pour les alliages des deux métaux A et B. Les ordonnées représentent les températures, et les abscisses les proportions du métal B présentes dans chaque solution.

Fig. 1.

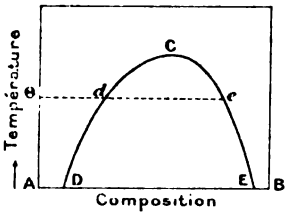
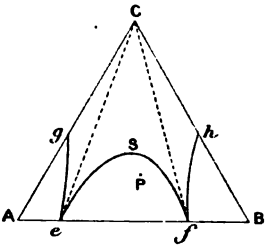


Fig. 2.



A la température θ, par exemple, les deux solutions contiendraient θ*d* pour 100 et θ*e* pour 100 du métal B.

Aux températures plus élevées, la solubilité de chaque métal dans l'autre augmente, jusqu'à ce que, en C, les métaux s'unissent pour former une seule solution.

Un alliage peut être représenté, au point de vue de la composi-

Digitized by Google

tion et de la température, par un point quelconque pris dans le plan du diagramme. Si ce point est à l'intérieur de la courbe DCE, deux solutions conjuguées se forment; mais, s'il lui est extérieur, il ne peut exister qu'une seule solution. Pour cette raison, DCE se nomme la *courbe critique*.

Dans le cas des alliages ternaires, trois solutions séparées peuvent se produire, et ceci peut se représenter au moyen d'un triangle équilatéral (*fig.* 2), dans lequel les distances d'un point P aux trois côtés du triangle représentent les proportions des trois métaux présents [1].

A une température donnée, les proportions de A et B dans les solutions conjuguées d'un alliage binaire seront représentées par les points *e*, *f* sur la ligne AB; et si l'addition du métal C n'a aucune influence sur la solubilité de A dans B ou de B dans A, les solutions conjuguées possibles seront représentées par des points situés sur les deux droites pointillées *e*C et *f*C.

Si l'addition de C diminue la solubilité mutuelle de A et B, les solutions conjuguées seront représentées par des points situés sur des courbes extérieures à ces droites, telles que *eg*, *fh*; enfin si, comme il arrive d'ordinaire, la solubilité est augmentée par l'addition de C, la courbe se trouvera à l'intérieur en *e*S*f*.

On pourrait, à la température particulière considérée, avoir deux autres courbes représentant des solutions conjuguées possibles, bien qu'aucun exemple de ce cas n'ait encore été étudié. Ces courbes sont indiquées en *ki* et *gh* dans la *fig.* 3. Si le point représentatif de l'alliage considéré se trouve dans l'espace ASCB, on obtient une solution unique, mais si le point tombe à l'intérieur de l'une des courbes, en P par exemple, l'alliage se divise en deux solutions conjuguées R et T, dont les points représentatifs sont situés sur la courbe *e*S*f* et sur une ligne droite passant par le point P, droite qui n'est pas nécessairement parallèle à AB.

Si la température s'élève, la solubilité mutuelle des métaux s'accroît, et les trois courbes se contractent jusqu'à disparaître dans les côtés du triangle.

---

[1] Cette méthode de représentation des alliages ternaires est due à Sir G.-G. Stokes (*Proc. Roy. Soc.*, t. XLIX, p. 174; 1891).

Digitized by Google

La *fig.* 4 donne la courbe obtenue par Alder Wright [1] pour les métaux bismuth, zinc et cadmium à 600° C.

Dans ce cas, les courbes sur les côtés AC et CB ont disparu, laissant seulement la courbe située sur le côté AB.

Le développement disproportionné de cette dernière courbe indique que le bismuth et le zinc sont beaucoup moins solubles l'un dans l'autre que ne le sont, soit le bismuth et le cadmium, soit le cadmium et le zinc.

Fig. 3.

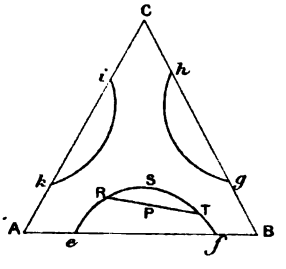
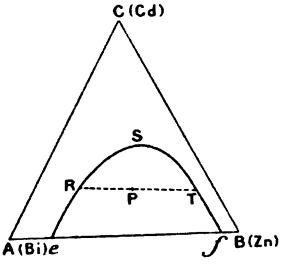


Fig. 4.



Il est à peine nécessaire de faire remarquer que le triangle de la *fig.* 4, par exemple, s'il ne renfermait aucune courbe, représenterait la parfaite solubilité mutuelle du cadmium, du bismuth et du zinc. La présence d'une courbe sur le côté joignant deux métaux comme le bismuth et le zinc montre que ces métaux ne sont pas miscibles en toutes proportions.

Revenant au cas général de la *fig.* 3, nous allons maintenant considérer l'effet d'un abaissement de température sur l'alliage ternaire. Les courbes se dilatent jusqu'à ce qu'elles se rencontrent et se coupent comme dans la *fig.* 5.

Les courbes sont pointillées dans la portion qui se trouve à l'intérieur d'une autre courbe parce qu'elles cessent, dans ce cas, de représenter des alliages possibles.

Ainsi un alliage représenté par P' se partagera en trois solutions situées chacune sur l'une des courbes en traits pleins; certains

---

(1) Alder Wright, *Proc. Roy. Soc.*, t. LII, p. 536; 1893.

Digitized by Google

alliages formeront deux solutions, et seulement ceux situés dans l'un des quadrilatères en A, B ou C resteraient homogènes.

Dans un exemple donné par Alder Wright (¹) (*fig.* 6), les courbes situées sur AC et CB se sont développées de cette manière en l'absence de toute courbe sur AB, et se sont réunies pour former les lignes *ih* et *kg*. Les portions pointillées ont été ajoutées pour montrer de quelle manière ces deux lignes ont été formées par le recouvrement des deux lignes *glh* et *imk* que nous venons de considérer. Les portions pointillées de chaque courbe ne correspondent naturellement à rien de réel.

Fig. 5.

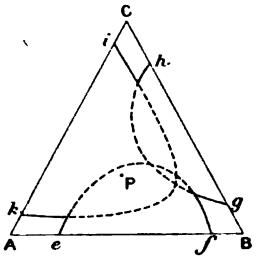
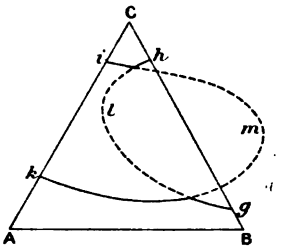


Fig. 6.



Nous n'avons étudié jusqu'ici que le cas des alliages liquides où aucune combinaison définie ne se forme. Nous allons nous occuper maintenant des alliages où se produisent de tels composés.

On sait depuis longtemps que des combinaisons définies de deux métaux existent dans quelques alliages solides, mais on connaît fort peu de chose sur la persistance de ces composés quand l'alliage est fondu. Le caractère très instable de beaucoup d'entre eux et leur analogie avec les hydrates salins ont conduit à penser qu'ils n'existent plus dans l'alliage en fusion. L'absence de forme cristalline dans un liquide et la très grande solubilité mutuelle de semblables composés après fusion rendent leur recherche très difficile.

Des indications sur l'état moléculaire dans les solutions ordinaires de substances qui cristallisent en combinaison avec le dissolvant ont été fournies par l'observation de la pression de vapeur

(¹) Roberts-Austen, *Introduction à l'étude de la Métallurgie*, p. 93; 1898.

Digitized by Google

des dissolutions, et les résultats nous conduisent, dans quelques cas, à conclure à l'existence de ces combinaisons dans le liquide.

Dans le cas des alliages, cependant, la pression de vapeur ne peut pas se mesurer aisément, mais des considérations basées sur la nature des courbes d'équilibre entre les alliages solides et liquides, dont nous nous occuperons dans une autre partie de ce Rapport, semblent montrer que de semblables combinaisons existent dans l'alliage fondu.

Dans un alliage binaire renfermant des combinaisons définies, il ne peut exister à la fois que deux combinaisons, ou une combinaison et l'un des métaux à l'état libre, et un semblable système se comportera exactement comme l'un des alliages binaires étudiés précédemment.

Si, comme il arrive probablement toujours dans les alliages fondus, les combinaisons sont partiellement dissociées, le nombre des substances distinctes, composés ou métaux libres, qui coexistent dans le même alliage fondu peut devenir supérieur à deux, et des solutions mutuelles de ces corps se produiront comme dans le cas des alliages ternaires ou d'ordre plus élevé.

On doit se souvenir cependant que, quel que soit le nombre des composés présents, il ne peut exister en général plus de deux solutions distinctes dans un alliage de deux métaux. Cette limitation est indiquée par la règle des phases de Gibbs.

On doit se souvenir aussi qu'une série d'alliages dans lesquels n'existe aucun composé, ou une série d'alliages qui contient des combinaisons non dissociées, sont seulement des cas extrêmes des séries types. Une telle série type contient une ou plusieurs combinaisons définies partiellement dissociées, et d'ailleurs on a déjà proposé de considérer toutes les solutions comme réellement constituées par des composés chimiques dissociés.

L'exposé qui précède renferme une énumération à peu près complète des formes que peut prendre un alliage liquide. La recherche des données numériques relatives aux divers alliages a été commencée par Alder Wright [1], qui a déterminé expérimentalement les compositions des diverses solutions qui peuvent

---

[1] Alder Wright, *Proc. Roy. Soc.*, vol. XLV, XLVIII, XLIX, L, LII, LV; 1889 à 1894.

Digitized by Google

constituer les alliages binaires ou ternaires de plusieurs métaux usuels.

Pour arriver à l'étude des alliages solides, il est particulièrement nécessaire de connaître la constitution de l'alliage liquide à la température où les constituants solides commencent à se séparer.

Alliages solides. — Si on laisse entièrement de côté le mode de formation des alliages solides, il est facile de montrer qu'on peut les classer exactement de la même manière que les alliages liquides.

Ainsi, deux métaux ou plus peuvent se dissoudre l'un dans l'autre et former une solution solide tout à fait analogue à une solution liquide.

Les limites de température et de composition entre lesquelles ces solutions solides existent peuvent être indiquées exactement, comme dans le cas des solutions liquides, par les courbes critiques qui partagent les régions de miscibilité complète des régions où se forment deux solutions conjuguées ou plus; et il n'est pas nécessaire, par suite, de répéter ce qui a été dit à propos des mélanges métalliques liquides.

La solubilité mutuelle des métaux solides est cependant beaucoup moindre d'ordinaire que celle des métaux liquides, d'où le fait bien connu que les alliages solides sont bien moins souvent homogènes que les alliages liquides.

Il en résulte que la connaissance des limites de solubilité dans l'état solide est beaucoup plus importante que dans l'état liquide.

L'étude des solutions solides est cependant rendue beaucoup plus difficile par ce fait que l'équilibre, si rapidement atteint dans le cas des liquides, nécessite, pour s'établir dans les solides, un temps qui peut se compter par jours, années ou siècles. Ceci provient naturellement du déplacement très limité des molécules d'un solide, mais il faut se souvenir que, malgré les difficultés beaucoup plus grandes qui en résultent pour les recherches, il n'y a aucune différence *essentielle* entre les solutions liquides et solides. Même dans les solutions liquides, un certain temps est nécessaire avant que l'équilibre soit atteint, et le passage à l'état solide ne fait que prolonger cette période.

Nous pouvons citer, à titre d'exemple, la diffusion de l'or dans

Digitized by Google

le plomb solide [1] à des températures variant entre 15° et 250°. Dans les conditions où l'expérience a été faite, rien n'indiquait que l'équilibre eût été atteint entre l'or solide et sa dissolution dans le plomb solide. D'un autre côté, dans la cémentation du fer, il y a une limite bien déterminée, qui s'élève avec la température, au delà de laquelle le carbone ne se dissout plus dans le fer.

Le fait essentiel à retenir, quand on applique aux alliages solides les résultats obtenus pour les dissolutions liquides, est qu'il existe des lois précises de solubilité pour les solides comme pour les liquides, mais que si les solides sont simplement mis en contact, un temps extrêmement long est nécessaire avant que l'équilibre puisse s'établir.

D'un autre côté, quand un alliage liquide se solidifie, le solide doit avoir été en équilibre avec le liquide au moment de sa formation, et ce fait facilite beaucoup l'étude des solutions solides.

Passage d'un état de la matière à un autre.

I. *Passage de l'état de vapeur à l'état liquide ou solide.* — On sait très peu de chose à ce sujet dans le cas des alliages, bien que, comme nous l'avons dit, on connaisse des alliages formés par condensation. Les vapeurs métalliques étant complètement miscibles, les alliages liquides ou solides qui se forment par condensation dépendent de la proportion de chaque métal dans la vapeur et de la pression de la vapeur de chaque constituant de l'alliage formé. L'alliage se condense à l'état liquide ou solide suivant la température (et jusqu'à un certain point suivant la pression) pour laquelle la condensation se produit. Il est possible, de cette manière, de former certains alliages solides par condensation sans passer par l'état liquide, et il serait intéressant de rechercher si la structure d'un semblable alliage est identique à celle du même alliage obtenu par fusion.

Ainsi le nickel de Mond, préparé par décomposition du nickel-carbonyle gazeux, fournit un exemple, car un alliage de nickel et

---

[1] Roberts-Austen, *Trans. Roy. Soc.*, t. CLXXXVII, A, p. 386; 1896; d'autres recherches analogues seront publiées prochainement dans le même recueil.

Digitized by Google

de fer peut être obtenu en décomposant un mélange de fer-carbonyle et de nickel-carbonyle.

II. *Passage de l'état liquide à l'état solide.* — Bien que les alliages liquides puissent être très complexes, la solubilité mutuelle des métaux est généralement si grande qu'une solution homogène est généralement obtenue. Il est commode d'étudier d'abord ce cas, et de commencer par les alliages qui ne renferment aucun composé chimique défini.

Pour les alliages de ce genre, on constate généralement que la température de solidification de chaque métal est abaissée progressivement par des additions successives de l'autre. Ce résultat est représenté dans la *fig.* 7, où les abscisses donnent la proportion des deux métaux A et B dans l'alliage, et les ordonnées donnent la température. *a* et *b* sont les points de fusion des métaux purs, et les points de fusion des alliages intermédiaires sont représentés par les lignes *ac* et *bc*, qui se coupent en *c* sous un certain angle.

La détermination des températures de solidification d'une série d'alliages se fait le plus facilement par enregistrement photographique de la loi de refroidissement de chaque alliage de la série. Une des courbes ainsi obtenues est représentée dans la *fig.* 8, où les temps sont portés en abscisses et les températures en ordonnées. On voit que la courbe présente deux changements brusques de direction : l'un en *a*, qui débute par un point anguleux et finit

Fig. 7.

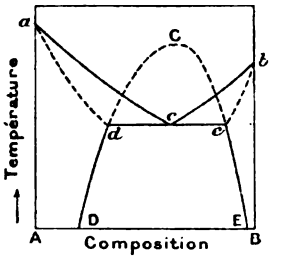
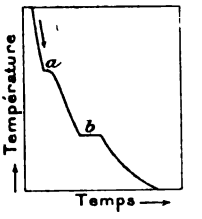


Fig. 8.



dans un arrondi, et un autre en *b*, où le commencement et la fin du changement sont bien marqués tous deux.

L'angle en *a* correspond au commencement de la cristallisation

Digitized by Google

du métal qui se trouve en excès dans l'alliage et que nous désignerons par A, le changement de direction étant dû au dégagement de la chaleur latente de dissolution.

A mesure que ce métal cristallise, le liquide reste de moins en moins concentré, et la température de cristallisation s'abaisse. Il en résulte qu'aucune portion de la courbe en *a* ne peut être exactement horizontale, et que l'inclinaison doit augmenter progressivement.

A mesure que le liquide s'appauvrit en métal A, on s'approche d'un point où il devient aussi saturé du métal B, et à partir du moment où ce point est atteint, les deux métaux A et B se solidifient côte à côte, le liquide résiduel conservant la même composition et, par suite, la même température tant que la solidification n'est pas terminée. Cette période du refroidissement est représentée par la partie horizontale de la courbe en *b* (*fig.* 8).

La température où se produit le premier coude dans la courbe de refroidissement varie d'un alliage à l'autre suivant la proportion des deux métaux et est indiquée par la ligne *acb* (*fig.* 7), mais la température où se produit le second arrêt est la même dans tous les alliages de la série où cet arrêt se manifeste. Ce fait est indiqué dans la *fig.* 7 par la ligne horizontale menée par *c*.

Nous avons dit, pour simplifier, que les métaux A et B cristallisaient dans l'alliage liquide, mais il faut se souvenir que chacun de ces métaux cristallise *avec une certaine proportion de l'autre en dissolution,* formant une solution solide dont la concentration dépend de celle de la solution liquide dont elle se sépare. Ceci est indiqué dans la *fig.* 7 par les lignes pointillées *ad* et *be*, qui montrent, pour chaque température, la composition des solutions solides qui peuvent se former. On y peut voir que le degré de concentration de la solution solide est lié d'une manière générale à celui de la solution liquide dont elle provient, et nous pouvons admettre actuellement que, dans le cas des solutions solides diluées, ces concentrations sont sensiblement proportionnelles.

Les points *d* et *e*, où les lignes représentatives des solutions solides rencontrent la ligne eutectique menée par *c*, représentent des solutions solides qui sont en équilibre entre elles et avec l'alliage liquide *c*. Ce sont, en fait, des solutions saturées qui fournissent deux points sur la courbe de solubilité solide mutuelle DCE.

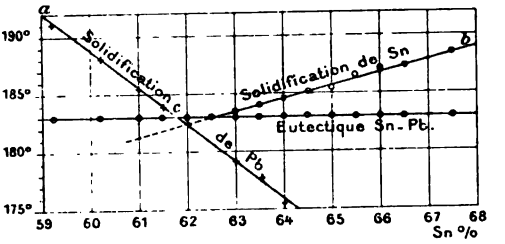
Digitized by Google

On peut dire, par suite, qu'un alliage eutectique solidifié est constitué par un mélange mécanique de deux solutions solides saturées et conjuguées.

Il est à noter, de plus, qu'il n'y a rien de *fondamental* dans la composition et la température au point *c* : c'est simplement le point d'intersection des lignes *ac* et *bc*, dont chacune se serait prolongée en l'absence de l'autre. Ce résultat avait été établi dans le cas des sels et a été obtenu par l'un de nous (¹) pour des alliages plomb-étain en utilisant le phénomène de surfusion sélective.

La *fig.* 9 montre une portion de la courbe de solidification des alliages plomb-étain, dans laquelle la ligne *ac* a été prolongée de

Fig. 9.



cette manière jusqu'à une temp'rature inférieure de 7 degrés centigrades au point de solidification eutectique, et de 9 degrés à la température où l'étain aurait dû commencer à cristalliser.

Si, comme nous venons de le montrer, la ligne *ac* peut être prolongée, il est évident que la ligne *ad* (*fig.* 7) peut aussi se prolonger à l'intérieur de la courbe DCE; on pourrait croire que la solution en *d* n'était pas alors réellement saturée : mais la sursaturation n'est possible que grâce à l'absence de la solution conjuguée *e*, qui n'est en équilibre qu'avec *d* et provoquerait une nouvelle répartition des métaux dissous. Le prolongement de *ad* représente un état de sursaturation analogue à l'état de surfusion.

Pour pouvoir tracer les courbes de solution solide *ad* et *be*, il est nécessaire de séparer mécaniquement les cristaux de l'alliage encore fondu, et de déterminer leur composition.

Malheureusement ce sujet a été très peu étudié, bien que

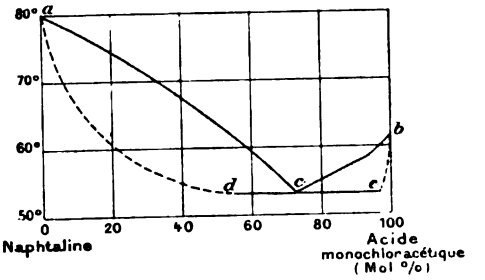
(¹) Roberts-Austen, *Proc. Roy. Soc.*, t. LXIII, p. 452; 1898.

Digitized by Google

Matthiessen (¹) ait publié, dès 1867, les résultats de quelques expériences sur la composition des cristaux qui se séparent des alliages or-étain.

Nous ne pouvons, par suite, donner actuellement aucun exemple d'alliages pour lesquels la composition de la phase solide a été déterminée expérimentalement, mais on peut, comme on le verra plus loin, déduire quelque information sur ce sujet de l'inclinaison et de la courbure des lignes d'équilibre *ac* et *cb*. Pour l'instant, nous donnerons, à titre d'exemple, les courbes relatives à un mélange de naphtaline et d'acide monochloracétique (*fig.* 10) qui

Fig. 10.



ont été obtenues par Cady (²). Les lettres placées sur cette figure correspondent avec celles de la *fig.* 7, relative au cas type, mais la courbe DCE a été supprimée, les données actuelles n'étant pas suffisantes pour sa construction.

On peut dire que la *fig.* 7 représente la solidification de l'alliage binaire type dans lequel aucun composé chimique défini ne se forme. Nous allons étudier maintenant des cas qui peuvent être considérés comme des modifications de ce type, ces modifications résultant de la plus ou moins grande solubilité mutuelle des métaux à l'état solide.

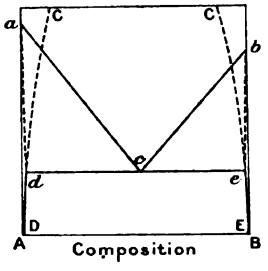
La *fig.* 11 correspond au cas qui a été généralement considéré par ceux qui se sont occupés des alliages, celui dans lequel la solubilité mutuelle des métaux à l'état solide est si faible qu'on peut les considérer pratiquement comme insolubles l'un dans l'autre.

(¹) Matthiessen, *Journ. Chem. Soc.*, p. 201; 1867.
(²) Cady, *Journ. Phys. Chem.*, t. III, p. 137; 1899.

Digitized by Google

Les cristaux qui se séparent sur les lignes *ac* et *bc* sont composés des métaux purs A et B, et l'alliage eutectique est aussi un mélange intime de ces métaux purs.

Fig. 11.



Les courbes *ac* et *bc* peuvent, par suite, être représentées par les équations de Van't Hoff ou de Le Chatelier, qui nécessitent toutes deux que les métaux se séparent à l'état de pureté.

La courbe DCE représentant la solubilité mutuelle des métaux purs doit être tracée de manière à coïncider pratiquement avec les lignes A*a* et B*b*. Les branches DC et EC peuvent se rencontrer comme dans le cas type de la *fig.* 7, mais ce doit être à une température beaucoup plus élevée. La partie supérieure de cette courbe est indiquée seulement pour montrer la continuité entre les diverses catégories d'alliages. La partie située au-dessous de la droite *de* correspond généralement seule à un phénomène réel.

Si nous considérons maintenant un alliage dans lequel les métaux sont beaucoup plus solubles l'un dans l'autre à l'état solide qu'ils ne le sont dans le cas type, il peut se trouver, comme dans la *fig.* 12, que la courbe *acb* soit située complètement au-dessus de DCE. En d'autres termes, les métaux A et B sont complètement solubles l'un dans l'autre, et la solution solide qui se forme varie graduellement et sans aucune discontinuité de l'un des métaux purs à l'autre.

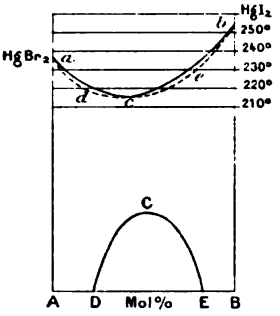
Cette transition graduelle est indiquée par la ligne pointillée *becda*, et il résulte de ce qui précède que la ligne *bca* doit aussi être continue, l'angle en *c* ayant disparu complètement.

La partie supérieure de la *fig.* 12 représente les températures

Digitized by Google

de solidification de mélanges fondus d'iodure et de bromure de mercure, et les compositions des solutions solides qui se forment.

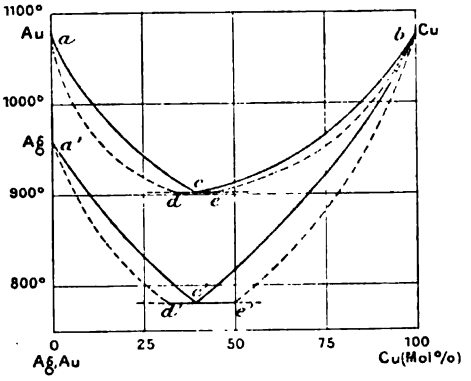
Fig. 12.



Les courbes sont extraites d'un Mémoire récent de Reinders (1) et ont été choisies comme exemple, parce que les compositions de la phase solide ont été déterminées.

La *fig.* 13 donne les courbes d'équilibre des séries d'alliages

Fig. 13.



or-cuivre et argent-cuivre obtenues récemment par l'un de nous (2).

Les alliages argent-cuivre peuvent être pris pour exemple du

(1) Reinders, *Kon. Akad. van Wetens. te Amsterdam*, p. 146; 1899.
(2) Roberts-Austen, *Annual Mint Report*, 1900; p. 70.

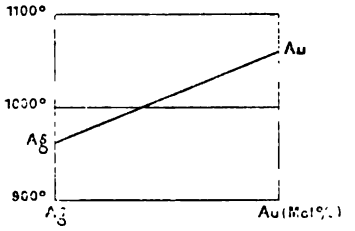
Digitized by Google

cas type de la *fig.* 7, et les alliages or-cuivre illustrent très bien la transition entre ce cas et la modification spéciale représentée par la *fig.* 12, l'angle en *c* ayant presque disparu grâce à l'accroissement de courbure des deux branches. Les lignes pointillées qui donnent la composition de la phase solide n'ont pas été obtenues expérimentalement, mais ont été calculées approximativement d'après la forme des autres courbes, comme nous allons l'expliquer bientôt.

Il faut considérer encore une autre modification du cas type; celle où la phase solide a la même composition que le liquide dont elle provient; dans ces conditions, la température reste constante pendant la solidification et la courbe d'équilibre est représentée, comme dans la *fig.* 14, par une ligne droite joignant les points de fusion des métaux A et B. Cette ligne donne aussi la composition du solide formé.

Ce cas indique une solubilité mutuelle plus grande encore des métaux à l'état solide et nous pouvons déduire, bien qu'aucune expérience n'ait été faite à ce sujet, que la courbe critique DCE, si elle existe, doit se trouver bien au-dessous de la ligne *ab*. Les alliages or-argent, représentés dans la *fig.* 14, fournissent un très bon exemple de ce cas.

Fig. 14.



Les alliages dont les courbes d'équilibre sont des lignes droites, comme dans la *fig.* 14, ou des courbes en U, comme dans la *fig.* 13, ont été appelés *isomorphes* par quelques auteurs, tandis que le terme *mélange cristallisé* a été appliqué au solide qui se sépare d'un mélange fondu de sels lorsque, comme il arrive ordinairement pour les alliages, la composition du solide formé varie d'une manière continue entre certaines limites. L'usage de ces expressions résulte des divers points de vue où les auteurs se sont

Digitized by Google

placés, et elles impliquent certaines propriétés qui, comme l'a montré Le Chatelier [1], ne sont pas tout à fait générales.

Il y aurait grand avantage à ce que les chimistes et les physiciens convinssent d'employer le terme *solution solide* partout où il est applicable, car son usage rapprocherait beaucoup de phénomènes isolés en apparence, et ce léger changement de nomenclature faciliterait beaucoup l'application aux solides des lois relatives aux dissolutions.

Avant de poursuivre l'analyse des différentes classes d'alliages solides, il importe de faire quelques remarques au sujet de l'application des Mathématiques à l'étude de l'équilibre entre alliages liquides et solides. Laissant de côté les premiers travaux sur ce sujet, nous pouvons commencer par Raoult qui montra vers 1885 que la masse moléculaire m d'une substance dissoute pouvait se déduire de l'équation

$$m = \frac{K}{A},$$

où A est l'abaissement du point de congélation divisé par la proportion pour cent du corps dissous, et K une constante dépendant de la nature du dissolvant.

Allant plus loin, Van't Hoff [2] a employé la théorie de la pression osmotique pour analyser la nature de cette constante et a obtenu l'équation suivante :

$$\Delta = \frac{n}{N}\,\frac{2\Theta^2}{\lambda},$$

où Δ est l'abaissement du point de congélation, N et n les nombres de molécules du dissolvant et du corps dissous, Θ la température absolue de congélation du dissolvant pur, et λ la chaleur latente de dissolution d'une molécule-gramme du dissolvant, que l'on suppose égale à la chaleur de fusion.

Le nombre 2 est la valeur en mesure thermique de la constante R dans l'équation

$$pv = R\Theta.$$

L'équation de Van't Hoff est applicable seulement au cas des

---

(1) Le Chatelier, *Annales des Mines*, 1897.
(2) Van't Hoff, *Phil. Mag.*, t. XXVI, p. 81; 1888.

Digitized by Google

solutions diluées et suppose que le dissolvant cristallise à l'état de pureté. Comme on l'a indiqué dans ce Rapport, ce cas est exceptionnel pour les alliages, et l'on ne doit pas être surpris des résultats très discordants obtenus par les expérimentateurs.

Heycock et Neville (1) ont fait un grand nombre d'expériences sur l'applicabilité des formules de Raoult et de Van't Hoff au cas des alliages, et ont employé la formule de Van't Hoff sous la forme modifiée

$$\delta\theta = 0,02\frac{\theta^2}{L},$$

où $\delta\theta$ est l'abaissement du point de congélation divisé par le nombre de molécules-grammes du corps dissous dans 100^g du dissolvant, et L est la chaleur latente de fusion de 1^g du dissolvant. Ces expériences conduisent à cette conclusion importante que, dans les alliages liquides, les métaux sont monatomiques s'ils ne sont pas combinés entre eux.

Il est à remarquer que les équations qui précèdent ne nécessitent aucune hypothèse ni ne fournissent aucune information sur la masse moléculaire du dissolvant. Relativement à l'application de l'équation de Van't Hoff aux alliages en général, aussi bien qu'à ceux décrits dans la *fig.* 11 auxquels seuls elle est rigoureusement applicable, il faut noter que le degré de concentration du métal dissous dans la phase solide est très faible quand la solution liquide est diluée. On peut conclure de là que, dans le cas où la solubilité mutuelle des métaux à l'état solide n'est pas très grande, des résultats approchés pour la masse moléculaire du métal dissous peuvent être obtenus à condition d'employer des solutions très diluées. Heycock et Neville ont effectivement trouvé nécessaire de prendre cette précaution pour certains alliages, et il est probable que, si l'on peut arriver à tenir compte de la proportion du métal dissous qui reste dans la phase solide, les équations de Van't Hoff et de Le Chatelier deviendront d'une application beaucoup plus générale qu'on ne l'a supposé jusqu'ici.

L'équation de Van't Hoff ne s'applique rigoureusement qu'aux solutions diluées, et cette restriction provient de ce fait que le

(1) Heycock et Neville, *Proc. Chem. Soc.*, p. 41; 1889. *Chem. Soc. Journ.*, p. 666; 1889; p. 376; 1890.

Digitized by Google

raisonnement employé n'est légitime que dans un très petit intervalle de température.

Le Chatelier [1] a cependant obtenu à près la même équation sous une forme qui se prête à l'intégration, de sorte que l'objection précédente n'a plus de raison d'être.

L'équation est

$$2\frac{dx}{x} = \frac{\lambda}{\Theta^2}d\Theta, \qquad \text{où} \qquad x = \frac{n}{N}$$

représente le rapport qui figure dans l'équation de Van't Hoff, à ceci près que N est le nombre des molécules de la dissolution et non du dissolvant seul. Pour les solutions très diluées, les deux expressions sont équivalentes.

L'équation de Le Chatelier s'intègre facilement si nous supposons que λ est indépendant de x et Θ. Elle prend alors la forme

$$2\,\mathrm{Log}_e x = \lambda\left(\frac{1}{\Theta_0} - \frac{1}{\Theta}\right),$$

Θ_0 étant la température de congélation du dissolvant pur.

Sous cette forme, l'équation peut probablement s'appliquer avec une exactitude satisfaisante aux alliages qui ne contiennent pas plus de 20 pour 100 du métal dissous, et approximativement pour les alliages plus riches; on suppose toujours que le dissolvant cristallise à l'état pur.

Pour montrer plus facilement jusqu'à quel point cette équation peut s'appliquer, nous avons tracé dans la *fig.* 15 un certain nombre de courbes calculées d'après cette équation et montrant pour diverses valeurs de Θ et de λ la forme de courbe d'équilibre qui en résulte. On a porté en ordonnées la température absolue et on a supposé au facteur $\frac{\lambda}{\Theta_0}$ des valeurs simples pour faciliter le calcul. La composition est calculée en masses moléculaires de chaque métal; c'est-à-dire que la masse de chaque métal est divisée par sa masse atomique ou moléculaire, et le résultat sert à calculer la composition centésimale.

Il est à remarquer que les lignes de la *fig.* 15 sont incurvées les unes dans un sens et les autres dans l'autre sens, avec, entre les extrêmes, des lignes de très faible courbure. Les courbes d'équi-

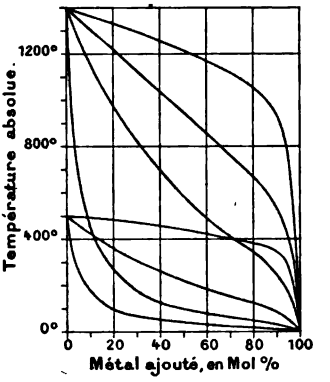
---

[1] Le Chatelier, *Annales des Mines,* mars-avril 1888.

Digitized by Google

libre pour les alliages semblent se trouver principalement dans cette région.

Fig. 15.



Les courbes représentant l'équation de Le Chatelier concordent bien avec celles que donne l'expérience. Ces dernières ont cependant une tendance à être moins raides que ne l'indique la théorie; cet abaissement de la courbe est d'autant plus marqué que la proportion du corps ajouté augmente, et ressort bien nettement dans les alliages or-cuivre et argent-cuivre, représentés dans la *fig.* 13.

L'explication de cette discordance semble être la suivante : Van't Hoff et Le Chatelier ont établi les équations portant leurs noms respectifs sur la supposition que le corps se solidifiant le premier est le dissolvant pur, qui peut être un métal pur ou un composé chimique défini des deux métaux alliés. Cependant, nous avons montré que cette supposition est souvent inexacte, et que le premier solide qui se sépare est, en réalité, une solution solide contenant, en général, une moindre proportion du métal ajouté que l'alliage fluide. Il est donc nécessaire d'obtenir une équation reliant la température de solidification avec les degrés de concentration des phases solides et liquides en équilibre.

Pour y arriver, nous avons suivi la méthode enseignée par Van't Hoff, en ce qui concerne la pression osmotique, mise sous une forme comparable à l'équation de Le Chatelier. La forme différentielle de cette équation est

$$2\frac{dx}{x(1-x)}\,\frac{x'-x}{\lambda_B+x'(\lambda_A-\lambda_B)}=\frac{d\theta}{\theta^2},$$

Digitized by Google

où x et x' sont les concentrations moléculaires du dissolvant dans les phases liquide et solide, λ_A et λ_B les chaleurs moléculaires de fusion du dissolvant et du corps dissous, Θ la température absolue de l'équilibre.

On remarquera que cette équation se réduit immédiatement à celle de Le Chatelier lorsque l'on y fait $x' = 1$. Pour pouvoir l'utiliser, il convient de poser

$$(1 - x') = c(1 - x),$$

ce qui signifie que la concentration du métal ajouté dans la phase solide est proportionnelle à sa concentration dans la phase liquide. On aura donc

$$2\frac{dx}{x}\frac{1 - c}{\lambda_A - c(1 - x)(\lambda_A - \lambda_B)} = \frac{d\Theta}{\Theta^2}.$$

Comme il a été fait très peu de déterminations de c dans le cas des alliages métalliques, l'équation peut être employée pour calculer sa valeur en partant de celles de x et de Θ, λ_A et λ_B étant déduits des chaleurs de fusion, par la supposition que les métaux sont monoatomiques dans l'alliage fondu.

Les travaux de Heycock et Neville ont montré que cette hypothèse est probablement exacte, et il ne reste plus qu'à mesurer expérimentalement la valeur de c, pour obtenir une détermination complète de l'état moléculaire des alliages dans lesquels la formation d'une solution solide empêchait les équations antérieures d'être applicables.

Les équations ci-dessus peuvent être employées directement à la détermination de c, mais il vaut mieux, pour obtenir des résultats approximatifs, supprimer le terme peu important $c(1 - x)(\lambda_A - \lambda_B)$, et poser plus simplement

$$2\frac{dx}{x}(1 - c) = \lambda_A \frac{d\Theta}{\Theta^2};$$

et, si l'on désire obtenir des résultats très exacts, on peut partir de la valeur approchée de c pour calculer le terme laissé de côté. Une comparaison de l'équation ci-dessus avec celle de Le Chatelier montre que $\frac{d\Theta}{dx}$ (la montée de la courbe d'équilibre) est abaissé dans le rapport de $(1 - c)$ à 1 en comparaison du cas où le dissolvant pur se solidifie.

Digitized by Google

Rothmund (¹) a donné une équation pour le cas des équilibres auxquels participent des solutions solides. Cette équation est une modification de celle de Van't Hoff, et n'est applicable, par conséquent, que dans le cas de solutions très diluées; dans ces conditions, elle est pratiquement identique avec celle que nous avons donnée.

Dans la *fig.* 13, les courbes pointillées *ad*, *be* et *a'd'*, *b'e'*, montrant la composition de la phase solide, ont été calculées au moyen de nos équations, en partant des valeurs expérimentales ci-après pour les chaleurs de fusion :

	Calories par gramme
Or	16,3
Cuivre	41,4
Argent	21,07

Tandis qu'on peut à peine espérer obtenir des résultats réellement précis par ces calculs, l'exactitude générale de la courbe des alliages or-cuivre semble démontrée par la comparaison avec les courbes de refroidissement et avec les images micrographiques des alliages. Il convient d'observer que ces alliages sont très sensiblement isomorphes.

Les courbes de refroidissement des alliages argent-cuivre semblent montrer que les métaux solides sont un peu moins solubles que ne l'indique le calcul.

En se reportant à l'étendue des lignes eutectiques *de*, *d'e'*, on observera que, si le refroidissement est assez lent pour permettre l'établissement complet de l'équilibre, entre les cristaux formés dans les stages divers, ces lignes se termineront aux points *d* et *e*. Toutefois, l'équilibre complet ne s'établira pas en général, et les lignes eutectiques s'étendront à gauche au delà de *d* et à droite au delà de *e*. La valeur de *c* trouvée par le calcul ci-dessus n'est pas constante, ce qui rend l'équation impropre à l'intégration : pour les alliages dilués, *c* est petit et croît vers le point eutectique. Le même fait peut être observé dans les résultats expérimentaux du professeur Bakhuis Roozeboom dans le cas de la formation de cristaux isomorphes mélangés, et il serait alors effectivement impossible que *c* fût constant. Lorsque *c* est petit, nous pouvons

(¹) Rothmund, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXIV, p. 705; 1897.

Digitized by Google

nous attendre à ce qu'il soit approximativement constant, et l'équation peut être intégrée; on aura donc, pour la forme abrégée,

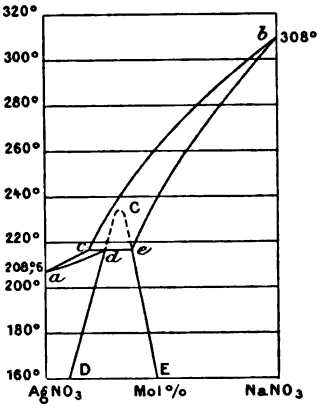
$$2(1-c)\,\mathrm{Log}_e x = \lambda\left(\frac{1}{\theta_0}-\frac{1}{\theta}\right)$$

et, pour l'équation complète,

$$2(1-c)\,\mathrm{Log}_e \frac{\lambda_A x}{\lambda_A - c(1-x)(\lambda_A-\lambda_B)} = [\lambda_A - c(\lambda_A-\lambda_B)]\left(\frac{1}{\theta_0}-\frac{1}{\theta}\right).$$

Pour éviter toute confusion, nous n'avons pas parlé jusqu'ici d'une variété du cas type qui se produit si, comme dans la *fig.* 16,

Fig. 16.



le point de fusion *a* d'un des métaux est au-dessous du point *e* où la ligne *be* rencontre la courbe DCE.

Dans ces conditions, la courbe d'équilibre se composerait de deux parties *ac* et *cb* se coupant en *c* sous un certain angle, seulement *c* n'est plus un point de fusibilité maximum, et le solide qui se sépare à cette température n'est pas un alliage eutectique, mais une solution solide saturée de B dans A.

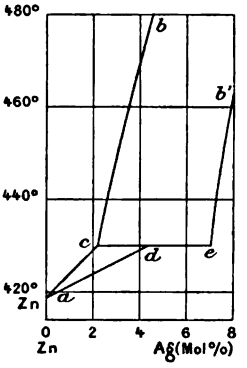
Le point *c* est appelé un point de *transition,* parce qu'il correspond à un changement brusque dans la composition des cristaux qui se déposent. Immédiatement au-dessus de *c*, ces cristaux sont des solutions saturées de A dans B, et en *c* ils deviennent solutions saturées de B dans A.

Digitized by Google

Nous ne connaissons aucun exemple de ce cas pour les alliages simples, bien qu'on en rencontre fréquemment quand des combinaisons de métaux sont présentes. Le professeur Bakhuis Roozeboom a cependant étudié un cas tout à fait analogue, celui des mélanges fondus d'azotates d'argent et de sodium (¹), et ses résultats sont représentés sur la *fig.* 16, à l'exception de la courbe *dCe* qui n'est basée sur aucune donnée expérimentale.

Dans la *fig.* 17 se trouvent les courbes d'équilibre d'une

Fig. 17.



partie des séries d'alliages zinc-argent (²), qui sont exactement semblables à celle que l'on vient de décrire.

Dans ces alliages, il se forme les composés définis de Zn et Ag, et ces composés, tout comme les métaux purs, interviennent dans l'équilibre. Les lignes pointillées représentent les lignes d'équilibre théoriques et la composition de la phase solide, mais comme la chaleur de fusion du composé que l'on supposait être $AgZn^4$ n'était pas connue, et a dû par suite être déduite de celle des métaux purs, les courbes ne peuvent pas être très exactes.

En décrivant la solidification des alliages, nous avons admis tacitement que l'équilibre n'était pas établi entre les phases solides déposées aux différents instants.

Pendant la solidification d'un alliage métallique, des solutions solides de différentes concentrations sont déposées, et comme le

(¹) Roozeboom, *Kon. Akad. van Wetens. te Amsterdam.* Novembre 1899.
(²) Heycock and Neville, *Journ. chem. Soc.*, p. 407; 1897.

Digitized by Google

microscope l'a montré, elles se disposent fréquemment en couches concentriques sur le même cristal.

Il faudrait faire intervenir d'autres considérations déjà mentionnées, si on laissait s'écouler un temps suffisant pour que toutes ces couches se mettent en équilibre entre elles, et c'est seulement dans ces conditions que l'on peut obtenir une vraie courbe d'équilibre.

Alliages solides contenant des composés définis.

L'existence de composés définis dans les alliages est connue depuis longtemps, et a été déduite des changements plus ou moins brusques dans les propriétés physiques, et quelquefois dans les propriétés chimiques, qui se produisent quand on modifie graduellement la composition. Tous les essais tentés pour isoler ces composés se sont heurtés à de grandes difficultés provenant de ce que ces composés sont beaucoup moins stables que ceux dont les chimistes s'occupent d'ordinaire, se rapprochant par là des combinaisons moléculaires telles que les hydrates salins.

Dans l'alliage fondu, ces composés sont probablement partiellement dissociés dans les métaux composants, et il en résulte que l'on peut rarement observer leur véritable point de solidification. Effectivement, un alliage présentant précisément les proportions qui correspondent à l'un de ces composés définis, présente souvent deux températures stationnaires pendant la solidification.

Les conditions d'équilibre pendant la solidification des alliages qui renferment de semblables composés sont beaucoup plus complexes que dans le cas des alliages simples, mais après l'exposé que nous avons fait de ce dernier cas, nous pouvons traiter assez brièvement des alliages renfermant des composés définis.

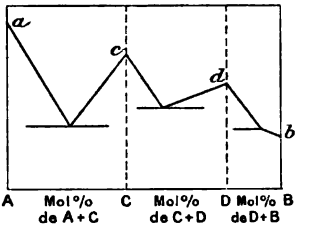
La *fig.* 18 est relative à une série d'alliages binaires des métaux A et B où se forment les composés C et D.

Si C et D ne se dissociaient pas à l'état de fusion, nous pourrions diviser le diagramme en trois parties par des lignes verticales menées par C et D, et chaque partie correspondrait à une série indépendante d'alliages binaires avec une courbe critique et une courbe d'équilibre analogues à celles que nous avons déjà considérées.

Digitized by Google

Dans ce cas, il serait évidemment illogique de construire toute la courbe en fonction des proportions atomiques des métaux A et B. Chaque partie doit être traitée séparément en fonction des proportions moléculaires de ses composants virtuels, si nous voulons tirer des conséquences de la forme des courbes.

Fig. 18.



L'effet de la dissociation des composés est d'abaisser les points de fusion apparente et d'accroître la solubilité mutuelle des composés solides virtuels en accroissant le nombre des substances distinctes qui constituent chaque solution solide. Cette influence arrondirait les angles *c* et *d* de la *fig.* 18.

L'existence de la dissociation dans les alliages rend presque impossible une représentation graphique satisfaisante complète, en proportions moléculaires, des divers composés en présence.

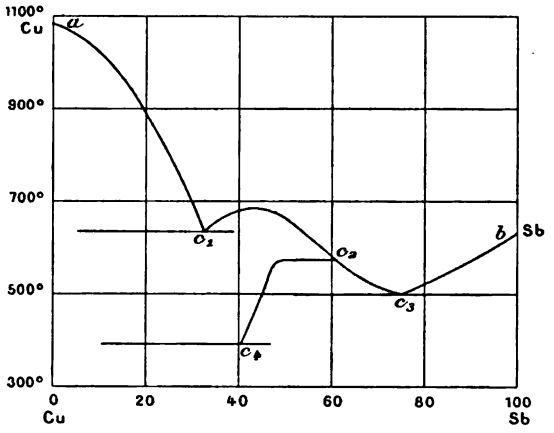
Les alliages d'antimoine et de cuivre (*fig.* 19) montrent l'effet de la dissociation ; ils forment seulement un ou deux composés bien définis et alliages eutectiques, et, en conséquence, l'interprétation de leurs courbes est relativement simple. Les lignes traversant $c_2 c_4$ ne sont probablement pas complètes.

Dans un grand nombre d'alliages, cependant, et principalement dans ceux qui sont d'un usage industriel courant, comme les alliages cuivre-étain ou cuivre-zinc, les composés que l'on rencontre sont mal définis, étant largement dissociés à l'état de fusion et relativement solubles l'un dans l'autre à l'état solide. La grande fusibilité de l'un des métaux composants, en même temps que le peu de stabilité des composés, produit une courbe d'équilibre qui tend constamment à s'abaisser quand on passe d'un

Digitized by Google

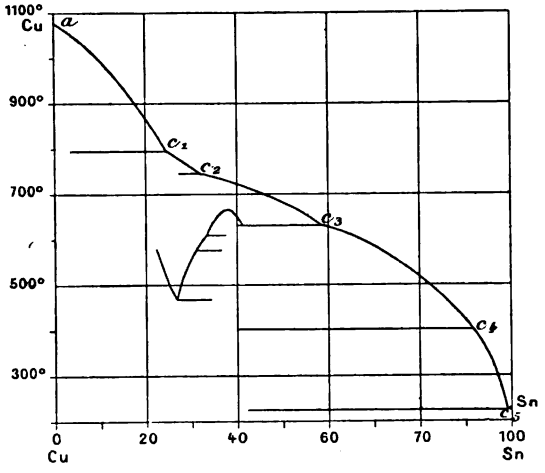
métal à l'autre. Au lieu des alliages eutectiques, si caractéristiques du groupe cuivre-antimoine, nous trouvons plusieurs points de transition où des solutions solides saturées se forment.

Fig. 19.



Nous pouvons comme exemple de ce cas citer la série des alliages cuivre-étain (*fig.* 20).

Fig. 20.



La courbe d'équilibre pour cette série a été donnée pour la pre-

Digitized by Google

mière fois par l'un de nous (¹) en 1895 : puis plus complètement en 1897. Heycock et Neville ont fait aussi des déterminations précises relativement à la plus grande portion de la courbe.

La courbe de la *fig.* 20 qui contient les résultats de nos propres déterminations est tracée en fonction des proportions de cuivre et d'étain, et sous cette forme, ou lorsqu'elle est tracée en fonction des proportions atomiques, elle est remarquable par la forme convexe de la courbe qui descend du point de fusion du cuivre pur. Cette forme diffère entièrement de celle de la courbe théorique qui devrait être concave vers le haut; mais on peut l'expliquer aisément si l'on admet que l'étain présent dans l'alliage fondu reste combiné avec le cuivre à l'état de $SnCu^4$; cette hypothèse a été émise par Heycock et Neville.

Si l'on trace cette courbe en proportions moléculaires de cuivre et de $SnCu^4$ (en se souvenant que le cuivre est monoatomique lorsqu'il est en solution dans un autre métal), on trouve que la courbe prend sa forme normale.

La comparaison de la courbe théorique avec les courbes expérimentales de la *fig.* 20 donne de fortes raisons de penser que dans les alliages ne contenant pas plus de 25 pour 100 d'étain en poids, un composé de cuivre et d'étain tel que $SnCu^4$ doit subsister dans l'alliage fondu sans dissociation appréciable. Une démonstration analogue donne à penser que le laiton à moins de 35 ou 40 pour 100 de zinc contient à l'état de fusion la combinaison ZnCu non dissociée.

Les diagrammes relatifs aux alliages cuivre-étain sont remarquables pour les courbes d'équilibre compliquées qui s'y trouvent aux températures inférieures à la courbe d'équilibre initiale.

Si ces courbes correspondent à la solidification d'une portion encore fluide de l'alliage, on doit supposer que, comme pour les alliages plomb-cuivre, il se trouve des solutions liquides conjuguées.

Si, au contraire, elles indiquent la cristallisation de substances à partir d'un état de solution solide, elles ouvrent un champ de recherches très important au sujet de la solubilité mutuelle des solides.

(¹) STANSFIELD, *Proc. Inst. Mec. Eng.*, 1895 et 1897. Plate 10.

Digitized by Google

Solidification des alliages ternaires complètement miscibles à l'état fondu.

En raison de la grande complexité de ces alliages et du petit nombre de résultats obtenus, il ne sera pas nécessaire de nous étendre longuement à ce sujet.

Les points de fusion d'une série ternaire d'alliages peuvent être représentés, comme Charpy (1) l'a montré, au moyen d'un modèle obtenu en traçant un triangle équilatéral pour représenter la composition de la série d'alliages, et en élevant en chaque point une perpendiculaire proportionnelle à la température de fusion correspondante. Dans un alliage ternaire où ne se forme aucun composé défini et où chaque couple de métaux a une température eutectique, les eutectiques forment sur le modèle trois vallées qui descendent, chacune à partir d'un des côtés du triangle, vers un point central représentant un alliage eutectique ternaire plus fusible qu'aucun autre alliage de la série. Sur un semblable modèle, l'existence de composés définis serait représentée par des montagnes s'élevant au-dessus de la surface environnante.

Solidification des alliages incomplètement miscibles à l'état fondu.

Comme exemple de ce cas, nous considérerons la solidification des alliages cuivre-plomb qui, dans certaines proportions, forment deux liquides non miscibles.

Les courbes de solidification de ces alliages ont été obtenues par l'un de nous en 1897 (2) et ont été reproduites en proportions centésimales dans la *fig.* 21. Pour rendre leur signification plus claire, on a ajouté une portion de la courbe critique *d*C*e* montrant la miscibilité des métaux liquides, bien qu'un seul point de la courbe ait été déterminé avec exactitude.

Si nous considérons un alliage représenté par un point à droite de cette courbe, il est évident que nous avons le cas ordinaire d'un

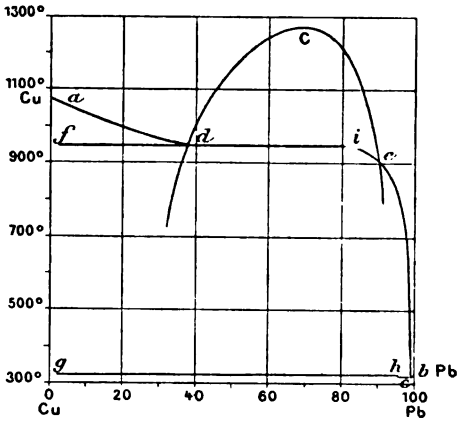
(1) Charpy, *Bull. de la Soc. d'Enc. pour l'Ind. nat.*, 5e série, t. III, p. 689; 1898.

(2) Roberts-Austen, *Proc. Inst. Mech. Eng.*; 1897.

Digitized by Google

alliage avec deux branches de courbe *ce* et *cb* et une ligne de solidification eutectique en *hc*. A gauche de la courbe critique se trouve la courbe d'équilibre *ad* et une ligne horizontale *fd* analogue à une ligne eutectique, mais ayant une signification diffé-

Fig. 21.



rente. Pendant la solidification d'un alliage correspondant à cette partie du diagramme, du cuivre solide se sépare, contenant peut-être un peu de plomb dissous, et le liquide restant change à la fois de composition et de température le long de la ligne *ad* jusqu'à ce que, en *d*, il ne puisse plus contenir tout le plomb dissous. Il en résulte que le cuivre et le plomb se séparent tous deux isothermiquement de la solution, exactement comme dans le cas d'une eutectique. Le cuivre se sépare à l'état solide, mais le plomb reste liquide, retenant en dissolution une petite quantité de cuivre, et se solidifie ensuite le long de la ligne *gh*. Il est à remarquer que la température de cette solidification finale est supérieure à celle de la véritable eutectique cuivre-plomb située en *c*. Ceci provient probablement de ce que le plomb liquide qui se sépare du cuivre solide à la température *fd* retient ensuite tout le cuivre qu'il contenait à ce moment, et qui a pour effet d'élever sa température finale de solidification.

Pendant le refroidissement d'un alliage situé entre *d* et *e* deux solutions conjuguées se séparent au moment de la rencontre avec

Digitized by Google

la ligne *dCe*, l'une riche en cuivre et l'autre riche en plomb, et elles suivent respectivement les lignes C*d* et C*e*, leurs changements de composition provenant d'un échange mutuel, l'une devenant plus riche en cuivre, l'autre plus riche en plomb.

Quand la solution riche en cuivre atteint la température et la composition *d*, elle se solidifie, et ceci est représenté par la ligne horizontale *di*. L'abaissement de cette ligne entre *i* et *e* est dû probablement à un équilibre imparfait entre les deux solutions quand la proportion de l'une d'elles devient très faible.

Comme autres exemples d'alliages binaires de cette classe, nous pouvons citer les séries plomb-zinc, bismuth-zinc, plomb-aluminium, bismuth-aluminium et cadmium-aluminium qui ne sont pas miscibles en toutes proportions à l'état liquide.

La solidification des alliages ternaires qui ne sont pas complètement miscibles à l'état fondu introduit tant de complications qu'il est à peine nécessaire d'en parler dans ce Rapport; cependant le travail d'Alder Wright déjà cité fournira des éléments utiles à la solution de ce problème.

Changements moléculaires dans les métaux et les alliages solides.

Outre les changements d'état de la matière (du gaz au liquide et du liquide au solide) d'autres changements se produisent à mesure que la température s'abaisse, et correspondent à des dégagements de chaleur plus ou moins brusques. Ces changements qui se produisent dans l'état solide se nomment *modifications allotropiques,* dans le cas des corps simples.

L'étude de ces modifications a conduit dans ces dernières années à des résultats très importants, particulièrement en Métallurgie, car la trempe et le recuit de l'acier, par exemple, sont dus entièrement à de telles modifications.

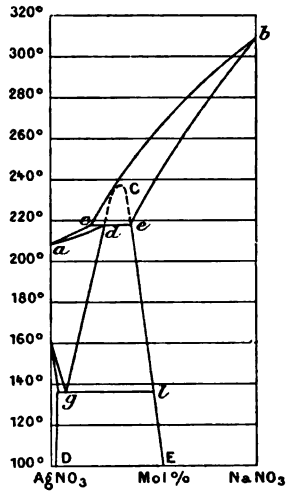
Quand un métal passe d'un état allotropique à un autre, ses propriétés physiques subissent une variation brusque. La plus importante de ces variations est peut-être celle qui se produit dans la faculté de dissoudre d'autres métaux.

Sous ce rapport un changement allotropique est précisément l'analogue du passage de l'état liquide à l'état solide, et la plus

Digitized by Google

grande partie de ce que nous avons dit à propos de la solidification peut s'appliquer immédiatement aux changements allotropiques. Ce fait est visible dans la *fig.* 22 qui représente la solidification et les changements ultérieurs d'un mélange fondu d'azotates d'ar-

Fig. 22.



gent et de sodium (¹). La partie supérieure du diagramme a été donnée dans la *fig.* 16, et nous y ajoutons de nouveau la partie de la courbe *d*C*e*, bien qu'on ne puisse pas la déterminer directement, dans le but de rendre plus évident ce fait que les lignes *gd* et E*e* sont des parties de la courbe critique type de miscibilité des solides.

Dans la série de mélanges que nous considérons, nous trouvons l'azotate d'argent sous trois formes distinctes : liquide, rhomboédrique et orthorhombique, mais l'azotate de sodium n'existe que sous les formes liquide et rhomboédrique.

Pendant la solidification nous obtenons, comme nous l'avons indiqué plus haut, des solutions solides renfermant de 0 à 26 pour 100 de AzO^3Na et de 38 à 100 pour 100 de AzO^3Na. Les deux séries sont rhomboédriques.

(¹) Roozeboom, *loc. cit.*

Digitized by Google

Quand la température continue à s'abaisser, les compositions des solutions conjuguées se séparent de plus en plus, comme l'indiquent les lignes *dg*, *el*, et cette dernière ligne se continue jusqu'à la température ordinaire.

La solution critique représentée par *dg* subit un changement brusque de composition au point *g*, s'appauvrissant subitement en AzO^3Na au point *g* et passant à la forme orthorhombique.

Ce changement de solubilité accompagne le passage du dissolvant solide de la forme rhomboédrique à la forme rhombique. Il se produit pour le dissolvant pur à 160°, mais la température de passage s'abaisse progressivement, quand on accroît la proportion de AzO^3Na, jusqu'en *g* où la solution solide prend la forme rhombique à 138°.

Le changement de forme cristalline dans la solution solide est analogue à la solidification d'une solution liquide, et l'abaissement du point de transformation peut se calculer, si l'on connaît la quantité de chaleur dégagée pendant la transformation du dissolvant pur, exactement comme l'abaissement du point de congélation peut se calculer au moyen de la chaleur latente de fusion. Ce fait a été signalé par l'un de nous (1) dans le cas de l'acier. Il faut remarquer cependant qu'un certain temps doit s'écouler avant que les cristaux rhombiques qui se forment se mettent en équilibre avec l'ensemble de la solution rhomboédrique, et que ce résultat n'est obtenu que par diffusion graduelle de AzO^3Na dans l'azotate d'argent solide, et à la température relativement basse de 140° cette diffusion ne peut s'effectuer rapidement (2).

---

(1) STANSFIELD, *Journ. Iron and Steel Inst.*, 1899, II, p. 169.

(2) Cette étude des conditions d'équilibre dans le mélange des deux azotates, bien que ne rentrant pas directement dans le cadre de ce Rapport, est cependant particulièrement intéressante au point de vue qui nous occupe, parce que ce mélange offre un cas relativement simple de phénomènes tels que ceux qu'on rencontre, sous une forme plus complexe, dans l'acier. On consultera avec intérêt sur cette question un Mémoire de M. Bakhuis Roozeboom, *Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre* (*Zeitschr. für physik. Chemie*) actuellement sous presse, et notre travail présenté à l'Assemblée d'automne de l'*Iron and Steel Institute* : STANSFIELD, *Journ. Iron and Steel Inst.*, t. II, 1900. *Voir* aussi l'Appendice de M. Van't Hoff au Rapport de M. Warburg : *Rapports*, t. II.

Digitized by Google

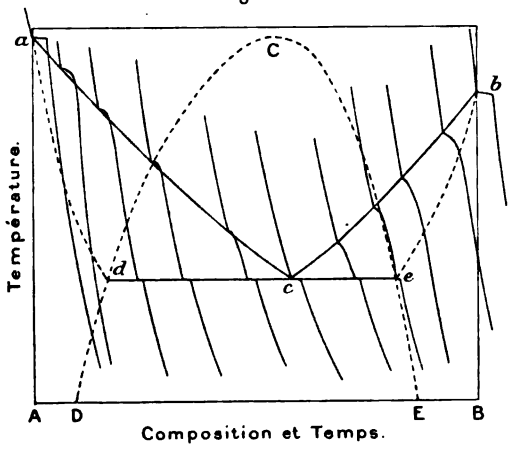
NOTE ADDITIONNELLE (1).

Nous avons essayé de représenter dans la *fig.* 23, les relations entre les diverses espèces de courbes, dont il a été question dans notre Rapport. Un certain nombre de courbes de refroidissement des divers alliages de deux métaux A et B ont été tracées en fonction de la composition de chaque alliage; les courbes ont été disposées presque verticalement, de manière à occuper une position sensiblement correcte dans le diagramme.

Les courbes *ac* et *bc*, passant par les points de solidification apparents de la série d'alliages, sont les courbes d'équilibre entre les états solide et liquide, et la droite horizontale *de*, passant par la seconde série de points de solidification, indique le passage à l'état solide de l'alliage eutectique.

Les points *d* et *e* limitant cette droite marquent les extrémités des courbes *ad* et *be* qui montrent la composition du solide séparé. Ces points marquent aussi les extrémités pratiques de la courbe critique DCE.

Fig. 23.



Les portions *d*D, *e*E, peuvent seules être réalisées, et leur position peut être déterminée en mesurant la proportion d'un métal solide susceptible de se dissoudre dans un autre métal solide à des températures définies; en d'autres termes, ces courbes indiquent la composition de l'alliage le plus riche qui puisse résulter de la diffusion d'un métal solide dans un autre.

Les coordonnées employées dans la figure sont, pour les courbes de refroidissement, le temps et la température, tandis que les courbes d'équilibre et les courbes critiques sont rapportées à la composition et à la température. En donnant ainsi aux abscisses une double signification, on a pu éviter d'avoir recours à un système à trois coordonnées.

(1) Reçue le 12 octobre 1900.

Digitized by Google

PROPRIÉTÉS DES SOLIDES SOUS PRESSION,

DIFFUSION DE LA MATIÈRE SOLIDE,

MOUVEMENTS INTERNES DE LA MATIÈRE SOLIDE;

PAR W. SPRING,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE LIÉGE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE.

On a regardé, pendant longtemps, les états d'agrégation principaux de la matière comme des états bien distincts, possédant des propriétés assez caractéristiques pour écarter toute incertitude au regard des limites à leur assigner. Cette manière de voir était la conséquence naturelle des connaissances incomplètes que l'on possédait sur la matière. Elle devait nécessairement se modifier.

Les relations de l'*état gazeux* et de l'*état liquide* ont été mises en lumière depuis les premières expériences de Faraday sur la liquéfaction des gaz, jusqu'aux travaux les plus récents.

La comparaison des *solides* avec les *liquides* a produit également de très importantes observations; il serait de la plus haute utilité de les mettre en ordre.

L'objet de ce Rapport n'est pas de faire un travail de cette valeur; il est plus modeste : il se borne à grouper et à résumer les résultats obtenus dans l'examen, tout spécial, des propriétés des corps solides sous forte pression. Si nous parvenons à montrer ce qu'a donné, aujourd'hui, ce facteur *pression,* et à faire pressentir ce qu'il peut donner encore, notre but sera atteint.

La subdivision de ce Rapport se trouve donnée par les sujets mêmes dont se sont occupés les chercheurs. Nous aurons à distinguer les travaux entrepris sur :

1° La plasticité des corps solides;
2° L'élasticité des corps solides;

Digitized by Google

3° Les transformations allotropiques;
4° L'agglutination, ou la soudure des solides;
5° La diffusion des solides;
6° Les réactions chimiques dans les solides.

1. **La plasticité des corps solides.** — Tresca montra, le premier ([1]), la possibilité de découvrir dans les corps solides, à l'aide de la pression, certaines propriétés regardées jusqu'alors comme caractéristiques de l'état liquide.

Il comprima, au moyen d'une presse hydraulique, des lames métalliques diverses, superposées dans un cylindre au-dessus d'un orifice pratiqué dans le fond. Il vit que le parallélisme des tranches ne se maintenait pas, mais que les métaux s'écoulaient par l'orifice, en forme de tubes emboîtés l'un dans l'autre. Quand la hauteur du bloc *fluant* fut descendue en dessous d'une certaine limite, le jet écoulé devint *creux* et, finalement, il s'émietta.

Il est superflu d'insister sur l'importance de ces faits pour la connaissance de la nature de l'état solide. L'ancienne définition de cet état doit être rejetée. Les corps solides ne forment pas un groupe particulier. Ils ne diffèrent des liquides que par un *frottement intérieur* (résistance au déplacement latéral, relatif, de deux molécules) plus grand. Tresca a conclu très exactement, « qu'une pression qui s'exerce en un point quelconque d'un solide se transmet également dans toute la masse et provoque un écoulement là où il y a le moins de résistance ». En d'autres termes, les lois de l'Hydrostatique et de l'Hydrodynamique sont applicables aux solides soumis à une forte pression.

Il est bien entendu que cette faculté des corps solides, de *fluer*, varie beaucoup d'une substance à une autre. Il est des corps qui, comme le verre ou le quartz, refusent absolument de *se mouler* et ne passent même pas par l'orifice du cylindre de Tresca, ou bien ils le traversent en poudre plus ou moins fine.

2. **L'élasticité des corps solides sous pression.** — Un corps solide se déforme aussitôt qu'il subit l'action de forces mécaniques.

([1]) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 754; 1864. *Id.*, t. LX, p. 398. *Id.*, t. LXIV, p. 809. *Id.*, t. LXVI, p. 263. In extenso : *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. VI, p. 1-62; 1865.

Digitized by Google

Si la *limite d'élasticité* du corps se trouve dépassée, la déformation est permanente. L'application journalière de ce fait au façonnage de mille objets métalliques d'usage courant a contribué, pour une large part sans doute, à faire admettre, surtout parmi les techniciens, que les déformations permanentes pouvaient se produire non seulement à la suite d'une traction, d'une flexion, d'une torsion, mais encore à la suite d'une compression uniforme, suffisamment forte. On a cru, en somme, que l'état solide de la matière admettait une diminution permanente de volume, comme il admet un allongement ou un aplatissement permanent. Ce qui n'a pas peu contribué à soutenir cette croyance, c'est que les corps solides qui avaient eu à subir une forte compression, présentaient, le plus souvent, une densité plus élevée. On attribuait l'augmentation de densité non pas à un écrasement des *vides* que le corps solide pouvait avoir, mais bien à une condensation de la matière entraînant une modification plus ou moins profonde de sa dureté et de sa malléabilité. Des esprits plus hardis ont même regardé comme possible la transformation d'un corps simple donné en un autre plus dense à la suite d'une compression extrême. Par exemple, le soufre engendrerait le sélénium, l'arsenic se convertirait en antimoine, etc.

Les travaux de W. Spring [1] ont éclairé la question. Si l'on comprime les corps solides en *vase clos,* c'est-à-dire de manière à réaliser une compression hydrostatique, égale en tous sens, on constate que la diminution de volume provoquée par la pression n'est pas permanente *quel que soit l'effort exercé.* Il n'y a pas de limite à l'élasticité dans la diminution du volume; il y a seulement, pour chaque pression donnée, une limite de compressibilité; mais quelle qu'ait été la diminution de volume pendant que s'exerce la pression, la matière reprend toujours, exactement, son volume primitif quand la pression cesse. Les solides ont donc une élasticité parfaite. La limite de l'élasticité n'apparaît que dans le cas de déplacements relatifs *latéraux* des particules de la matière solide. Voici, en résumé, comment ces faits ont été constatés :

---

[1] *Bulletin de l'Acad. royale de Belgique,* 3e série, t. VI, p. 507 et suiv.; 1883.

Digitized by Google

Les corps solides étaient introduits dans un petit cylindre d'acier dur; le diamètre extérieur de celui-ci était de 4^{cm} et son diamètre intérieur seulement de 8^{mm}. Ce cylindre était, en outre, fretté par un anneau de fer de 9^{cm} de diamètre. Un piston fermant bien s'enfonçait dans le cylindre par le jeu d'un levier chargé de poids connus, que l'on pouvait laisser descendre lentement à l'aide d'une vis.

Les corps solides, dont la densité avait été déterminée au préalable, étaient soumis à une première compression durant environ trois semaines, après quoi leur densité était de nouveau déterminée. On les introduisait encore une fois dans le compresseur et l'on constatait la diminution de leur volume, pendant la compression, par la descente de l'extrémité libre du bras de levier. Quand on enlevait les poids chargeant le levier celui-ci remontait à mesure : *la matière comprimée reprenait donc son volume primitif.* Le fait a été constaté d'ailleurs, avec toute certitude, à la suite de la détermination de la densité après la seconde compression. Voici un aperçu des résultats obtenus :

	Densités		
		après	
Substances comprimées.	avant la 1re compression.	la 1re compression.	la 2e compression.
1. Plomb	11,350 à 14°,0	11,501 à 14°	11,492 à 16°
2. Étain	7,286 à 10	7,292 à 10	7,296 à 11
3. Bismuth	9,804 à 13,5	9,856 à 15	9,863 à 15
4. Antimoine	6,675 à 15,5	6,733 à 15	6,740 à 16
5. Cadmium	8,642 à 17	8,667 à 17	8,667 à 16
6. Aluminium	2,743 à 16,4	2,752 à 16	2,750 à 16
7. Zinc	7,142 à 16	7,153 à 16	7,150 à 16
8. Sulfate de potassium	2,653 à 21	2,651 à 22	2,656 à 22
9. » d'ammonium	1,773 à 20	1,750 à 12	1,760 à 22
10. Alun	1,641 à 18	1,629 à 19	1,634 à 18

Ce Tableau montre clairement que la petite diminution permanente du volume, entre la première et la seconde compression, affecte surtout les métaux. Ceux-ci dissolvent, en effet, des gaz lorsqu'ils sont fondus et les abandonnent dans leur masse à l'état

Digitized by Google

de bulles imperceptibles pendant la solidification. Les sels cristallisés, bien limpides, comme le sulfate de potassium, n'ont, au contraire, accusé aucun changement permanent de volume.

On doit donc reconnaître que les solides se comportent, sous pression, comme les liquides et les gaz sous le rapport de l'élasticité. Ils s'en distinguent parce qu'ils n'ont rien de l'expansibilité des gaz et qu'il ne leur reste que peu de chose de la volatilité des liquides.

Les expériences de Spring ont montré, toutefois, qu'à côté des corps infiniment élastiques, il y en a que la compression peut condenser d'une manière permanente. Pour ceux-là l'élasticité de compression hydrostatique n'est pas sans limite. Ces corps sont ceux qui présentent, à l'état solide, plusieurs états allotropiques caractérisés surtout par une différence notable dans leur densité. A l'aide de ces corps on peut observer, parfois, une diminution permanente de volume. L'examen des conditions dans lesquelles ce résultat peut être atteint fera l'objet du paragraphe suivant.

3. **La transformation allotropique des corps solides.** — Beaucoup de corps jouissent de la propriété de cristalliser dans des formes différentes. On dit alors qu'ils sont *polymorphes* ou *allotropes*. Les lois qui régissent le passage d'un état à un autre rappellent les lois des changements des états d'agrégation. C'est donc la température qui intervient comme facteur principal. Par exemple, le *soufre* cristallise dans la forme dite *prismatique* à une température supérieure à 95°, 6, tandis qu'à toute température inférieure à ce point, ce sera la variété dite *octaédrique* qui sera la seule stable. On le voit, il en est de ces changements comme de la *fusion* ou de l'*ébullition*. Au-dessus de 0°, l'eau *liquide* est dans son état stable, tandis qu'au-dessous c'est la *glace* qui est seule stable; à 0° même, les deux états peuvent coexister, au contact de la vapeur qu'ils émettent. La température à laquelle deux états allotropiques peuvent se trouver en équilibre, comme l'eau et la glace à 0°, a été nommée le *point de transformation*. Comme le point d'ébullition, ou le point de fusion, celui-ci est une fonction de la *pression*. La Thermodynamique donne la relation suivante, entre la variation de la température de transformation et la

Digitized by Google

pression,

$$\frac{l}{\theta} = \frac{s - \sigma}{J} \cdot \frac{\partial P}{\partial \theta},$$

l étant la chaleur latente de transformation;
s et σ les volumes spécifiques respectifs des deux états allotropes;
$\frac{\partial P}{\partial \theta}$ le coefficient différentiel partiel de la pression par rapport à la température, sous volume constant;
J l'équivalent mécanique de la chaleur.

On peut écrire

$$(s - \sigma)\frac{\partial P}{\partial \theta} = J\frac{l}{\theta};$$

or, le second membre de cette équation est positif pour tous les corps dont la chaleur latente de transformation est positive; le premier membre doit donc être aussi positif, ce qui exige que $(s - \sigma)$ et $\frac{\partial P}{\partial \theta}$ soient toujours de même signe. Il résulte de là que *pour les corps qui passent d'un état à un autre moins dense, une augmentation de la pression aura pour conséquence d'élever le point de transformation, et réciproquement.*

J.-H. Van't Hoff et Reicher (1) ont étudié, l'un théoriquement, l'autre pratiquement, le cas de la transformation du soufre octaédrique en soufre prismatique. Ils ont trouvé, par le calcul, que $\frac{d\theta}{dP}$ a la valeur 0,049 et, par l'expérience, la valeur 0,050 degré par atmosphère; la concordance de ces résultats est remarquable.

Le cas réciproque est plus rare. Le premier qui ait été étudié complètement est celui de la transformation de l'iodure d'argent *hexagonal* en iodure d'argent *cubique*. Mallard et Le Chatelier (2) ont fait voir que cette transformation, qui ne s'accomplit qu'à 146° sous la pression d'une atmosphère, a lieu déjà à 20° sous 2475 atmosphères. La contraction est alors 0,16 du volume; c'est-à-dire dix fois plus grande qu'à 146°.

---

(1) *Études de Dynamique chimique*, p. 152. Amsterdam; 1884.
(2) *Comptes rendus*, t. XCIX, p. 157-160; 1884.

Digitized by Google

Il est à peine nécessaire de faire remarquer jusqu'où va l'analogie des transformations accomplies au sein des solides avec les changements des états d'agrégation. Pour ces derniers, la règle générale est aussi que le volume spécifique du *liquide* est plus grand, à la même température et pression, que celui du solide d'où il dérive. En comprimant le solide, on observe alors l'*élévation du point de fusion*. La vérification a été faite par Bunsen (1), il y a déjà longtemps, au moyen de la *paraffine* et du *blanc de baleine*. Une augmentation de pression de 100 atmosphères, environ, élève le point de fusion de la paraffine de 2,6 degrés et celui du blanc de baleine de 2,0 degrés.

Au rebours, en comprimant le liquide, on pourra obtenir sa solidification quand la pression sera assez élevée. La première expérience sur ce sujet remonte déjà à 1851 (2).

Il a été constaté que, si l'on soumet de l'huile d'olive à une pression de 60 atmosphères, elle se solidifie en grande partie. Quand la pression n'est plus que de 35 atmosphères, l'huile reprend son état liquide ainsi que sa transparence.

Plus récemment, Amagat (3) a solidifié du chlorure de carbone (C^2Cl^4) par la compression. Il vit que la solidification avait lieu :

à 210 atm	quand la	température	était....	—19°,5
620	»	»	....	0
900	»	»	....	10
1160	»	»	....	19,5

Les cas de transformation précédents s'appliquent à la matière *en état d'équilibre stable;* nous avons déjà mentionné les transformations du soufre au-dessus et au-dessous de 95°,6.

Nous allons examiner, à présent, l'effet de la pression sur les *états instables* des solides.

Pour définir commodément cet *état instable* nous continuerons à nous servir de l'exemple fourni par le soufre.

---

(1) *Ann. de Poggendorf*, t. LXXXI, p. 562; 1850.

(2) *Dingler's polyt. Journal*, t. CXX, p. 393 (Extrait, *sans nom d'auteur*, de l'*Intelligenz-Blatt des œsterreich. Ingenieur-Vereines*).

(3) *Comptes rendus*, t. CV, p. 165; 1887.

Digitized by Google

Si l'on refroidit lentement du soufre prismatique, formé à chaud, on pourra l'amener à la température ordinaire sans changement d'état. C'est un cas de matière à l'*état instable*. Il doit être comparé à de l'eau que l'on aurait refroidie au-dessous de 0°, en prenant les précautions voulues pour éviter la congélation. D'une manière générale, les corps peuvent donc conserver, en dessous de leur point de transformation, l'état qu'ils prennent au-dessus de ce point, mais ils se trouvent alors à l'état instable.

Quel est l'effet de la pression sur cet état? La question a été étudiée par W. Spring depuis 1880 (1). Voici le résumé des résultats obtenus :

Le soufre *prismatique* passe à l'état *octaédrique,* plus dense, après peu de temps, sous une pression de 5000 atmosphères. De même la variété de soufre *plastique,* obtenue, comme on sait, en coulant du soufre à 300° dans de l'eau froide, prend l'état cristallin octaédrique. Toutefois cette dernière transformation exige un temps plus long. Quand on retire le soufre du compresseur après quelques heures de compression, il se montre encore mou dans la partie centrale du cylindre. Après quelques jours de compression, la transformation est complète, tandis qu'un échantillon de soufre plastique, réservé comme témoin dans les mêmes conditions de température, ne se modifie pas d'une manière notable.

L'arsenic amorphe, de densité 4,71, se transforme, dans les mêmes conditions, dans la variété cristalline plus dense. Après quelques jours, la densité de l'échantillon comprimé était devenue 4,9. Comme l'arsenic cristallin a pour densité 5,71, il est facile de calculer qu'après ce temps, *un quart* environ de la masse était transformé.

Un résultat plus curieux est le suivant :

Les chlorure, bromure et iodure de potassium solides n'étaient connus que sous un seul état. La compression a permis de découvrir qu'ils en ont deux. En effet, si l'on soumet à une pression de 10000 atmosphères, à la température ordinaire, les sels solides

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 2e série, t. XLIX, p. 323. *Voir* aussi : *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e série, t. V, p. 492; 1883. *Id.*, 3e série, t. V, p. 229; 1883. *Id.*, 3e série, t. VI, p. 523; 1883. *Id.*, 3e série, t. XXVIII, p. 238; 1894.

Digitized by Google

obtenus à la suite d'un refroidissement lent de leur masse fondue, ils prennent *à demeure un volume spécifique plus petit* et passent à l'état cristallin. Ils étaient donc à l'*état vitreux* après la solidification. La contraction du volume est telle que le bromure de potassium, par exemple, a une masse de 200^{g} de plus au litre après la compression ($2^{kg},704$ contre $2^{kg},505$).

En dehors de toute compression énergique, ces trois corps conservent longtemps, sinon indéfiniment, leur état *vitreux*. La compression a donc renversé, en peu d'instants, un état d'équilibre instable. L'existence des sels halogénés du potassium, sous deux états différents, a été confirmée par J.-S. Stas (1) à l'occasion de ses *Recherches sur le rapport proportionnel de l'argent au chlorure de potassium.*

Ces transformations d'état sous l'influence de la pression paraissent montrer que la matière prend l'état qui correspond au volume qu'on l'oblige d'occuper. Dans les conditions ordinaires de pression, les corps solides se modifient et cristallisent parfois spontanément avec une rapidité très différente quand ils sont à l'état instable. Se trouvent-ils fortement comprimés? ils se modifieront avec une rapidité plus grande, la compression ne faisant qu'activer une transformation possible déjà par elle-même.

Toutefois, il faut être très réservé dans l'appréciation du rôle de la pression dans le cas présent. W. Spring a comprimé à outrance, mais sans aucun résultat, du *sulfure noir de mercure,* dans l'espoir de le voir passer à la variété rouge cristalline. Le volume spécifique du sulfure noir est cependant de 9 pour 100 plus grand que celui du *cinabre*. Un insuccès semblable a accompagné la compression de l'*acide arsénieux* vitreux et du verre qui n'ont montré, ni l'un ni l'autre, aucun vestige de transformation, quelle qu'ait été la pression.

M. Moissan (2) a été plus heureux dans la transformation du *carbone* dissous dans la fonte, en *diamant,* sous l'influence de la pression. Le résultat obtenu par l'éminent chimiste français est si connu que nous pouvons nous dispenser de tout détail à son sujet

---

(1) *Œuvres posthumes* (*Mém.* in-4° *de l'Académie de Belgique*, t. XLIX, p. 22).

(2) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 218-224; 1893.

Digitized by Google

et ne pas rappeler les dispositions qui avaient été prises pour que la solidification de la fonte eût lieu sous forte pression.

En somme, si la compression ne fait pas passer tous les corps solides, capables de plusieurs états, à la modification la plus dense, il n'est pas moins vrai qu'elle ne produit une condensation permanente de la matière que si celle-ci admet un état plus dense (*voir* l'objet du paragraphe précédent).

Il peut donc être intéressant de poursuivre la compression des substances solides dans leur état instable où elles sont assimilables à un état de *surfusion* ou de *sursaturation*. On pourra sans doute recueillir, surtout en faisant varier la température, des renseignements sur leur instabilité relative. O. Lehmann a constaté (1), de son côté, qu'en aucun cas le *pétrissage* sous pression d'un corps cristallisé ne peut ramener celui-ci à l'état amorphe. Le problème inverse, celui de la transformation de l'état amorphe en un état cristallin, présente donc une perspective engageante si l'on juge par les quelques faits acquis jusqu'à présent.

Peut-être y a-t-il lieu de rapprocher de ceux-ci les intéressantes observations que A. Villiers (2) a faites sur la transformation de *sulfures amorphes* en *sulfures cristallisés* pendant la congélation du milieu dans lequel ils étaient suspendus. L'auteur dit lui-même qu'il n'est pas impossible que la compression produite pendant la congélation ait joué un rôle efficace.

La cristallisation des corps solides a lieu d'ailleurs, d'après les observations de W. Spring (3), en dehors de la pression. Si l'on élève la température vers 250°, on l'observe déjà, avec facilité, au moyen de poudres amorphes de sulfures de métaux. La plupart des sulfures donnent des cristaux microscopiques; d'autres, tels le sulfure d'argent, le sulfure d'antimoine, fournissent des cristaux visibles à l'œil nu. Il ne s'agit pas seulement ici d'une transformation moléculaire d'une poudre amorphe, mais d'un véritable déplacement des molécules qui ont alimenté les cristaux. Tout

---

(1) *Zeitschrift für Krystallographie*, t. XVII, p. 269; 1889, et *Wiedemann's Annalen*, t. XL, p. 403; 1890.

(2) *Bulletin de la Société chimique de Paris* (3), t. XIII, p. 321-324; 1895.

(3) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. XXX, p. 311-319; 1895.

Digitized by Google

n'est donc pas au repos dans un corps solide. A une certaine température, les molécules ont une mobilité assez grande pour s'orienter et se grouper comme elles le font lors du passage de l'état gazeux, ou liquide, à l'état solide. Des essais faits à des températures différentes ont montré, en outre, que cette mobilité moléculaire n'est pas arrêtée à la température ordinaire : elle se manifeste seulement avec une plus grande lenteur; c'est ainsi qu'un échantillon de sulfure de bismuth a mis onze ans, à la température ordinaire, pour prendre l'état qu'une température de 265° réalise en quatre-vingt-dix heures.

Avant de terminer ce paragraphe, nous désirons faire remarquer encore que les transformations d'état, mentionnées ci-dessus, sont absolument différentes de la cristallisation lente que l'on a maintes fois observée, en dehors de toute pression, dans les corps amorphes *humides*. Celle-ci a été étudiée surtout pour Büchner, Kuhlmann, Lehmann, Winkler (1). Ces physiciens ont montré comment une trace d'humidité, déposée à la surface du corps, peut entraîner sa modification. C'est que la variété amorphe est souvent plus soluble que la variété cristalline. La solution de l'état amorphe fonctionne alors, nécessairement, comme une solution sursaturée au contact d'un *germe* cristallin préexistant et lui fournit la matière nécessaire à son accroissement.

4. La soudure des corps solides par la compression. — Nous venons de voir qu'une forte compression révèle, chez la plupart des solides, des propriétés qui ont été regardées comme caractéristiques de l'état liquide : les solides s'écoulent et ils possèdent, comme les liquides, une élasticité sans limite lorsqu'ils sont soumis, dans leur état allotropique stable, à une compression *hydrostatique*. Il est intéressant de vérifier, à présent, si les solides partagent également la propriété des liquides de *se confondre*, de *se souder*, dans les conditions normales de température, sitôt qu'ils se trouvent portés au contact physique réel.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur l'importance de cette pro-

(1) *Voir* O. Lehmann, *Molekularphysik*, t. I, p. 724 et suiv.

Digitized by Google

priété pour la connaissance de la cohésion en général, ni de montrer les applications dont elle est susceptible (1).

Les premiers essais dans cette voie ont été faits par W. Spring en 1878 (2) et poursuivis, ensuite, en 1880 (3). Ils ont montré que la matière a effectivement la faculté de se souder à elle-même à l'état solide, quand elle est soumise à une pression suffisamment forte; mais cette faculté varie, dans une large mesure, d'une substance à une autre, au point qu'elle paraît entièrement effacée chez certains corps.

La vérification eut lieu de la manière suivante :

De la poudre fine de la substance à essayer était introduite dans le cylindre du compresseur, puis le piston était enfoncé lentement, à l'aide d'un levier chargé de poids, jusqu'à exercer une compression pouvant être évaluée à 20000 atmosphères, dans les cas extrêmes. Généralement il suffisait de 10000 atmosphères et même de moins. Le nombre de corps d'espèces différentes soumis à l'expérience a été de 83. En groupant les résultats on peut dire que *tous les corps doués de la faculté de se déformer, sous pression, sans se briser, se sont agglutinés aussi solidement que s'ils avaient été liquéfiés, tandis que ceux chez lesquels la malléabilité ne se révélait pas encore sous l'énorme pression qu'ils avaient à supporter, ont été extraits du compresseur à l'état pulvérulent, comme ils y étaient entrés.*

Plus particulièrement, les métaux ont donné un résultat directement en rapport avec leur malléabilité (4). La soudure était complète dans toutes les parties où le métal avait pu *fluer;* par exemple, à la surface et dans les fentes du compresseur. Elle laissait à désirer dans la partie centrale du cylindre, où le pétrissage n'avait pu avoir lieu au même degré qu'à la surface. Les sels, tels que les chlorures, bromures, iodures alcalins, les azo-

---

(1) Dans une lecture faite dans la séance publique de l'Académie de Belgique, le 17 décembre dernier, W. Spring a montré les rapports de cette propriété avec la solidification de certaines roches.

(2) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 2e série, t. XLV, p. 746; 1878.

(3) *Id.*, 2e série, t. XLIX, p. 323; 1880.

(4) Ont été comprimés : le *plomb*, le *bismuth*, l'*étain*, le *zinc*, le *cadmium*, l'*aluminium*, le *cuivre*, l'*antimoine*, le *platine*.

Digitized by Google

tates, sulfates, hyposulfites, les phosphates alcalins, se sont agglutinés d'une manière remarquable. Ils ont fourni des blocs dans lesquels la trace des grains primitifs avait disparu. Ils présentaient même, parfois, un commencement de transparence, preuve évidente de leur agglutination. Les sels des métaux lourds n'ont donné un résultat parfait qu'à la surface, là où la matière avait glissé le long de la paroi du cylindre. Il s'était formé, dans cette région, une *croûte transparente vitreuse,* rappelant tout à fait les surfaces de glissement que l'on rencontre dans les roches anciennes soulevées; le centre était aggloméré, mais il était resté grenu et plus ou moins friable. Enfin, les corps tels que le verre, la craie, l'alumine, le carbone et un certain nombre de carbonates, n'ont montré que peu ou point de liaison : la poudre était restée complètement meuble, ou bien elle avait formé une masse sans solidité.

Le fait de l'agglutination des corps solides sous pression a été vérifié par Sir W. Roberts-Austen (1) et constaté aussi par Ch.-A. Fawsitt (2) qui paraît n'avoir pas eu connaissance des résultats obtenus avant lui.

Nous ne pouvons omettre de rappeler le doute qui a été exprimé au sujet du rôle de la compression dans ces phénomènes. On a préféré voir la cause de l'agglutination dans une élévation de la température provoquée par la compression, élévation de température qui aurait été suffisante pour fondre les grains solides à leur surface (3). Il est à peine nécessaire de dire que cette vue est erronée. En effet, ce ne sont pas les corps les plus fusibles qui se soudent toujours le mieux; ensuite, dans les conditions où se faisait la compression, l'élévation de température était absolument négligeable (4).

---

(1) *Results obtained in repeating the experiments of W. Spring* (*Physical Society*, p. 231; London, 1882).

(2) *Schweissen der Metalle bei niedrigen Temperaturen* (*Dingler's polyt. Journal*, t. CCXXXII, p. 482).

(3) *Bull. de la Soc. géol. de France*, t. XII, p. 233.

(4) Pour s'en assurer, on a comprimé de la *phorone,* qui fond à 28°, en plaçant au-dessus une ballette de plomb. Si la matière avait fondu, la ballette de plomb aurait dû tomber au fond du cylindre, ce qui n'a pas eu lieu (*Bull. de la Soc. chimique,* t. XLI, p. 488; 1884).

Digitized by Google

Si l'on examine les circonstances qui peuvent influer sur le phénomène de la soudure, on reconnaît qu'à la vérité la compression seule ne peut être en cause, sinon tous les corps devraient finir par se souder sous une compression donnée. La plasticité de la matière, à laquelle il a déjà été fait allusion, contribue certainement à la réussite de la soudure; mais elle n'agit pas seule non plus, sans quoi des corps *aigres,* comme le bismuth, ne se souderaient pas à l'égal du plomb. Il reste un facteur à prendre en considération, facteur important parce qu'il contribue, lui aussi, à rompre la barrière élevée entre les solides et les liquides; nous voulons parler de la *diffusion des corps solides.* La soudure des solides est due surtout au fait que, à la suite du rétablissement du contact parfait, grâce à la pression, les molécules des fragments qui se touchent *jouent entre elles,* à la surface du joint, comme elles jouent dans la profondeur de la masse. Pour fournir la preuve expérimentale de ce réveil de la cohésion, nous sommes amené, tout naturellement, à nous occuper de ce phénomène particulier.

5. **La diffusion des corps solides.** — Les cas bien constatés de *diffusion d'un solide dans un solide* sont aujourd'hui assez nombreux. Les premières observations sont dues à W. Spring. Elles ont été faites au cours du travail auquel il vient d'être fait allusion. Nous les exposerons en nous laissant guider par l'explication qu'elles fournissent de l'agglutination des solides. On nous permettra de nous écarter, une fois ou deux, de l'ordre chronologique en raison de l'avantage qui en résultera pour la clarté de notre exposé. Nous passerons ensuite à l'indication des faits complémentaires importants dus à d'autres physiciens.

Si la soudure des solides a vraiment pour cause la diffusion des molécules à travers les surfaces de contact, il faut que la compression de métaux différents produise un *alliage* et non un simple agglomérat de particules ayant conservé leurs propriétés individuelles.

Cette conclusion se vérifie par l'expérience [1]. En comprimant un mélange d'étain et de cuivre en poudre, on obtient du bronze;

---

[1] *Deutsche chem. Gesellschaft,* t. XV, p. 593, *a;* 1882.

Digitized by Google

le zinc et le cuivre donnent le laiton, caractérisé par sa couleur jaune d'or; le cuivre et l'antimoine fournissent l'alliage violet caractéristique. Enfin, en comprimant un mélange de bismuth, d'étain, de plomb et de cadmium, il se forme un alliage qui fond dans l'eau bouillante, comme celui que Lipowitz a obtenu par voie de fusion. La formation de ces alliages démontre donc que les corps solides diffusent lentement l'un dans l'autre, comme diffuse dans son dissolvant un corps soluble quelconque. Les solides doivent par conséquent être regardés comme doués de la faculté de se dissoudre réciproquement (1), en dessous de leur point de fusion, pour donner des *solutions solides*.

Mais, de même que les corps ne sont pas tous solubles dans un liquide donné, de même, ils ne diffuseront pas tous avec une égale facilité dans un solide donné. Alors, si la *soudure* est vraiment la conséquence d'une *dissolution solide*, il faut, de toute nécessité, que non seulement ces corps ne forment pas d'alliage, mais encore qu'ils ne se soudent pas par la compression. L'expérience prouve cette conclusion. On sait que le plomb et le zinc, fondus, ne sont pas réciproquement solubles; ils se séparent l'un de l'autre quand on les a mêlés, comme l'huile et l'eau. Ce n'est qu'à des températures élevées que la solubilité de ces métaux devient notable (2). Le bismuth se comporte comme le plomb vis-à-vis du zinc.

Eh bien, si l'on comprime, à froid, un mélange de plomb et de zinc en poudre, ou de bismuth et de zinc, on n'obtient qu'un *aggloméré* dû à l'enrobement du zinc par le plomb, ou par le bismuth, et non une masse homogène.

On peut encore citer un autre fait montrant que la diffusion des solides est l'une des causes de leur agglutination sous pression.

La diffusion des solides dans les solides doit dépendre, comme celle des solides dans les liquides, de la mobilité des molécules. Celle-ci, à son tour, est étroitement liée à la simplicité des molé-

---

(1) Le célèbre chimiste hollandais J.-H. Van't Hoff est arrivé à la même conclusion en étudiant les anomalies observées dans la congélation de certaines solutions (*Zeitschrift für phys. Chemie*, t. V, p. 322; 1890).

(2) *Voir* Spring et Romanoff, *Sur la solubilité réciproque du bismuth et du plomb dans le zinc* (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. XXII, p. 51; 1896).

Digitized by Google

cules, si l'on accepte les enseignements de la théorie cinétique de la matière. Les molécules les plus mobiles sont assurément les molécules *les moins polymérisées;* telles les molécules des gaz. A mesure que la polymérisation progresse, on constate que les corps perdent, en général, de leur volatilité, de leur fusibilité et même de leur malléabilité. Les corps les plus durs, comme le diamant, le corindon, le quartz, etc., sont aussi parmi les moins fusibles. Si la grande polymérisation des molécules de ces corps durs n'est pas encore prouvée d'une manière certaine, il en est autrement du plus grand nombre des *oxydes des métaux* que L. Henry (1) a regardés comme formés de molécules très compliquées. Or, la poudre d'aucun de ces corps ne se lie quand on la soumet à la compression. C'est que, très probablement, l'*hypertrophie* des molécules s'oppose à la diffusion et supprime la cause fondamentale de l'agglutination.

W. Spring a constaté, au surplus, que la soudure des métaux (2), ainsi que celle des corps composés (3), peut avoir lieu *en dehors de toute compression,* tout en donnant lieu à la formation d'alliages. Il ne reste plus alors qu'à accepter la *diffusion* comme cause de la soudure. Voici comment les expériences ont été faites :

On a dressé, d'abord, des surfaces planes des matières soumises aux essais (or, platine, argent, cuivre, zinc, plomb, antimoine, bismuth, etc.), en découpant, à l'aide d'un tour de précision, une section droite dans des cylindres façonnés d'avance. Ces cylindres avaient 2^{cm} de diamètre et 5^{cm} de haut : pour l'or et le platine, la hauteur n'était que de 3^{mm}.

Les surfaces planes taillées, absolument fraîches, ont été appliquées l'une sur l'autre, sans pression autre que celle résultant du poids des matières. Une élévation de la température hâtant la diffusion des corps dans une mesure très grande, les couples métalliques ont été placés dans une étuve chauffée, afin d'abréger la durée des expériences. La température a été maintenue, toutefois, beaucoup au-dessous du point de fusion des métaux. Pour le platine, par exemple, elle était à 1600 degrés au-dessous de ce point; pour l'or

(1) *Philosophical Magazine,* 5e série, t. XX, p. 81; 1885.
(2) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique,* 3e série, t. XXVIII, p. 23; 1894.
(3) *Id.*, 3e série, t. XXX, p. 311; 1895.

Digitized by Google

et le cuivre à environ 800 degrés au-dessous de leur point de fusion et pour les métaux plus fusibles à environ 200 degrés. La durée du contact a varié de trois à douze heures, suivant la dureté du métal.

Le résultat a été surprenant. Les pièces des métaux de même espèce se sont soudées au point de ne plus former qu'une masse. Le joint n'était même plus visible après la régularisation de la surface des cylindres sur le tour. D'autre part, les couples de métaux différents s'étaient *alliés*. Ainsi, le zinc et le cuivre avaient formé une couche de laiton de $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur et le couple étain-plomb s'était allié sur une épaisseur de 6^{mm}. Enfin, les métaux n'ayant pas la faculté de se dissoudre (le zinc et le plomb, le zinc et le bismuth) n'avaient contracté qu'un commencement de liaison, sans solidité aucune.

L'ensemble de ces faits démontre bien la propriété des corps solides de diffuser l'un dans l'autre, ainsi que le rôle capital de cette diffusion dans le phénomène de la soudure.

Cette démonstration n'est pas la seule qui ait été donnée. Nous l'avons dit plus haut, la diffusion des solides dans les solides a été observée par plusieurs physiciens.

A. Colson (1) a fait voir que le fer chauffé dans le noir de fumée diffuse dans celui-ci et, inversement, le carbone dans le fer. La diffusion n'ayant pu être constatée avec le platine, dans les mêmes conditions, Colson conclut qu'il faut une certaine affinité entre les corps solides, comme entre les corps liquides, pour que la diffusion ait lieu. Il a montré ensuite que le chlorure d'argent diffuse dans le chlorure de sodium, que l'argent réagit, en partie, avec le chlorure de sodium pour former du chlorure d'argent qui diffuse ensuite; que du sulfure de fer poli, chauffé sur du cuivre, abandonne de petites quantités de soufre qui vont se fixer sur le cuivre. Un fil de platine chauffé au milieu d'un creuset rempli de noir de fumée exempt de silicium, fut trouvé *siliceux* après quelque temps.

Des observations semblables ont été faites par Violle (2) lors de la fusion du palladium dans un creuset en porcelaine enfoncé dans un creuset de graphite. Le creuset de porcelaine avait pris

(1) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 1074-1076; 1881, et t. XCIV, p. 26-28; 1882.
(2) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 28; 1882.

Digitized by Google

l'aspect d'un creuset de carbone, à l'extérieur. Le charbon avait diffusé d'autant plus profondément que la durée de la chauffe avait été plus longue.

Une diffusion du carbone fut aussi constatée par Sydney Marsden (1) et par Pernolet (2).

En 1888, Spring (3) montra la diffusion dans les corps solides à l'aide des phénomènes chimiques. Il scella dans un tube en verre, bien desséché, du chlorure mercurique et du cuivre en poudre, et dans un autre tube de l'azotate de potassium et de l'acétate de sodium absolument secs. Au bout de quelque temps, le premier tube contint du chlorure mercureux et du chlorure cuivreux et le second, de l'acétate de potassium et de l'azotate de sodium. L'état liquide n'est donc pas toujours indispensable à l'accomplissement d'un acte chimique à froid, la matière solide étant, comme la matière liquide, le siège de mouvements intérieurs qui, pour être fortement diminués, ne sont cependant pas annulés.

Le travail le plus démonstratif sur la diffusion des métaux a été fait, en 1896, par Sir W. Roberts-Austen (4), le savant directeur de la Monnaie de Londres. L'auteur a mesuré d'abord la vitesse de diffusion de divers métaux, à température constante, dans un autre métal fondu; il a reconnu que celle-ci satisfait à la loi de Fick :

$$\frac{\partial v}{\partial x} = k \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$$

et que la vitesse de diffusion des métaux dépasse sensiblement celle des sels.

Dans la seconde partie de son travail, Roberts-Austen s'est occupé de la diffusion des métaux dans les métaux solides, notamment de la diffusion de l'or dans le plomb. Pour la constater il plaça un cylindre d'or sur une lame de plomb, durant trente et un jours, à diverses températures. Il put s'assurer que la diffusion est déjà mesurable à 40°. Il vit aussi que la diffusion de l'or dans

---

(1) *Ann. de Chimie et de Physique* (5), t. XXVI, p. 286; 1882.
(2) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 99; 1882.
(3) *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. II, p. 536; 1888.
(4) *Phil. Trans.*, t. CLXXXVII, p. 383-415; 1896.

Digitized by Google

l'argent, à 800°, est du même ordre que la diffusion de l'or dans le plomb.

La diffusion dans les corps solides, sous l'influence de l'électricité. — La possibilité, ou mieux, la réalité des mouvements intérieurs dans les solides ne pourra plus faire l'objet d'un doute, pensons-nous, après examen des phénomènes curieux que l'on observe lors du passage de l'électricité par certains corps solides.

On a cru, dans le principe, que les métaux seuls, ou leurs alliages, conduisaient l'électricité sans éprouver une modification chimique profonde, tandis que les solutions des acides ou des sels ne livraient passage à l'électricité qu'au prix de leur décomposition. Cette manière de voir était trop absolue; nous dirons même : trop étroite. Faraday a montré déjà que plusieurs *sulfures cristallisés naturels :* la *blende,* la *galène,* la *pyrite,* la *chalcopyrite* et d'autres encore, conduisent l'électricité à la manière des métaux, tout en lui opposant, bien entendu, une plus grande résistance. Plus tard, Hittorf (1), à qui l'on doit tant d'observations importantes sur l'électrolyse, a constaté que le *sulfure d'argent* (Ag^2S) et le *sulfure cuivreux* (Cu^2S) sont des *électrolytes.* Il a été établi depuis, surtout par Gross (2) qu'un grand nombre de sels solides sont dans le même cas et qu'ils partagent la propriété caractéristique des électrolytes liquides, de conduire mieux l'électricité à chaud qu'à froid. On sait que la conductibilité des métaux a le caractère inverse.

Si l'on fait attention, à présent, que dans tout électrolyte l'électricité se transporte grâce à un *cheminement des ions,* on sera naturellement conduit à admettre, dans les solides, un mouvement intérieur, au moins pour la matière *ionisée.* Voici, d'ailleurs, des faits qui prouvent que cette conclusion n'a rien d'exagéré.

D'après Hittorf (3), le sulfure cuivreux solide est *électrolysé* de sorte que le soufre se dépose à l'*anode* et le cuivre à la *cathode;* et ce qui rend le fait particulièrement intéressant, c'est que le

(1) *Annales de Poggendorff,* t. LXXXIV, p. 1; 1851.
(2) *Berliner Monatsberichte,* p. 500: 1877.
(3) *Loc. cit.*

Digitized by Google

cuivre n'apparaît pas à l'état d'*enduit,* mais sous forme de fils déliés qui se mêlent et finissent par ressembler à une touffe de cheveux qui sortirait de la masse solide. Pour que le métal prenne cette forme il faut, de toute nécessité, qu'il se trouve *pressé* en suite de l'accumulation des ions vers la cathode, c'est-à-dire qu'il y ait un déplacement intérieur, réel, dans la matière.

Les minéralogistes ont souvent décrit des métaux *natifs* à l'état *filiforme*. On peut se demander si ces métaux ne doivent pas leur formation à des actions thermo-électriques développées au contact des sulfures naturels avec d'autres corps, d'autant que Becquerel a montré, il y a longtemps (1821), la grande puissance thermo-électrique de la plupart des sulfures.

A une époque moins éloignée de nous, E. Warburg (1) a fait aussi une série de constatations du plus haut intérêt, concernant la migration d'atomes de métaux au travers du verre, sous l'impulsion de l'électricité. Après avoir versé de l'*amalgame de sodium* à l'intérieur d'une de ces éprouvettes en verre mince en usage dans les laboratoires de Chimie, il la plongea dans du mercure pur, puis il mit les deux armatures métalliques en communication avec une pile formée de 30 éléments Bunsen, de manière que le mercure pur fût *cathode*. Dans ces conditions le courant électrique fit passer du sodium dans le mercure en quantité équivalente au poids d'argent qu'il eût déposé, dans le même temps, d'une solution d'azotate de ce dernier métal. L'amalgame de sodium dans l'éprouvette se dépouilla, par conséquent, de son métal alcalin et celui-ci *traversa le verre,* chassant devant lui celui qui y était à l'origine. Warburg ayant constaté que l'éprouvette conservait son poids malgré la migration du sodium, il put conclure qu'il ne se fait pas de dépôt de silice à l'*anode*. L'électrolyse a lieu, par conséquent, comme si le *cation seul* (le sodium) se frayait un chemin à travers les mailles du réseau siliceux. Aussi bien le verre conserve-t-il sa transparence, même après avoir livré passage à une quantité notable de sodium. Un examen, à l'aide du microscope, d'un fragment de l'éprouvette ne révéla absolument aucune altération de texture.

---

(1) *Wiedemann's Annalen,* t. XXI, p. 622-646; 1884.

Digitized by Google

Si, au lieu de faire usage d'amalgame de sodium comme *anode*, on se sert de mercure pur, il se produit bientôt un arrêt du courant. Celui-ci ne résulte pas d'une *polarisation des électrodes*, mais de ce que le verre perd, à l'anode, ses ions *sodium*. Il se produit là, dans le verre, une pellicule de silice, qui ne conduit pas l'électricité. Cette pellicule s'accuse par une irisation telle qu'il s'en montre dans les lames minces. On doit donc vraiment admettre une migration des *ions sodium* dans le verre à l'état solide (1).

Une autre observation du même genre, tout aussi intéressante, a été faite par O. Lehmann (2) dans l'électrolyse de l'*iodure d'argent* solide. Ce savant constata que les *ions* Ag seuls se déplacent pendant cette électrolyse; ils suivent le courant dans le sens *positif*, tandis que les ions I stationnent. Ce point a été établi de plusieurs manières.

Quand on place un cristal d'iodure d'argent sur le porte-objet d'un microscope, entre deux électrodes d'argent, on voit l'*anode* diminuer tandis qu'il s'accumule de l'argent à la cathode, pendant le passage du courant. Le cristal lui-même conserve sa structure, sa transparence, sa couleur, mais il paraît se déplacer lentement dans le sens négatif du courant. Si l'on met un obstacle à son mouvement apparent, il se déforme comme s'il était soumis à une *poussée* du côté cathodique et à une *traction* du côté anodique.

Au lieu de placer le cristal d'iodure d'argent entre des électrodes d'argent, Lehmann l'a disposé, une autre fois, sur l'iodure fondu. L'effet du courant a été de le faire avancer vers la cathode alors que le bain d'iodure fondu ne se trouvait cependant être le siège d'aucun flux matériel. Aussi longtemps que le cristal traverse des régions où le courant électrique est homogène, sa forme ne change pas; mais lorsqu'il pénètre dans un lieu où la *densité du courant* n'est plus égale, *il se déforme* parce que les parties de sa surface exposées au courant plus dense prennent de l'avance sur les autres. Cette déformation ne peut être attribuée à l'action d'une force mécanique, car si le cristal rencontre une petite bulle

(1) Les expériences de Warburg ont été répétées par Roberts-Austen et Stansfield (*Nature*, t. L, p. 41; 1894).

(2) *Wiedemann's Annalen*, t. XXIV, p. 18, et t. XXXVIII, p. 396; 1889.

Digitized by Google

d'air sur son chemin, il ne la pousse pas devant lui, mais il la contourne sans provoquer le moindre mouvement dans le liquide. On doit admettre, avec Lehmann, que le cristal d'iodure d'argent paraît se déplacer parce qu'en suite de la migration des ions Ag, il croît constamment d'un côté, tandis qu'il décroît de l'autre.

Il est utile de faire mention encore d'une autre expérience due au même physicien (1) bien qu'elle ne mette pas en jeu un corps solide dans l'acception vraie du mot, mais plutôt des *gelées* plus ou moins consistantes. Elle a l'avantage de fournir un exemple bien net de *diffusion électrique*.

Lehmann coule, dans une auge en verre, une solution chaude de gélatine, teinte à l'aide de vert de malachite ou d'une autre matière colorante dérivant du benzène (rouge Congo, coralline, fuchsine, etc.), puis il y enfonce deux fils de platine qui serviront d'électrodes. Après refroidissement, on met en circuit avec une source électrique d'environ 70 volts si la gelée n'est pas dure, sinon une tension atteignant 10000 volts est nécessaire. On observe alors qu'il se forme à la cathode une couche incolore paraissant composée de bourgeons allongés dans le sens du courant, tandis qu'à l'anode il se développe une couche de bourgeons plus gros, mais non décolorés. Les deux couches marchent à la rencontre l'une de l'autre avec une vitesse de près de 2^{mm} à la minute. En se touchant au milieu de l'auge, elles donnent naissance subitement à un précipité vert foncé. En même temps, il se produit des courants locaux dans la gélatine et la température monte jusqu'à faire fondre la gelée sur une couche de quelques millimètres.

Voici comment Lehmann explique ces phénomènes :

A la cathode, la matière colorante éprouve une réduction chimique en suite de laquelle elle se décolore. *A l'anode,* elle subit une oxydation sans décoloration sensible. Les deux couches altérées chimiquement, au lieu de se dégager comme le font l'hydrogène et l'oxygène dans l'électrolyse ordinaire, sont repoussées par les électrodes et, chargées respectivement d'électricité du nom de celles-ci, elles cheminent, suivant la chute du potentiel, dans la gelée jusqu'à ce qu'elles neutralisent leur charge par leur ren-

(1) *Electrochemische Zeitschrift*, Heft IV; 1894.

Digitized by Google

contre. Il se produit alors des courants locaux intenses tandis que la matière colorante est chimiquement rétablie. En d'autres termes, il se fait, dans la gélatine, une migration de molécules chargées d'électricité; les unes descendent le courant, les autres le remontent, sans que la gélatine elle-même soit mise en mouvement.

On se trouve donc bien en présence d'un *mouvement moléculaire,* comme il s'en produit pendant la diffusion d'une substance dans une autre. La vitesse de ce mouvement dépasse celle de la diffusion proprement dite. Comme la force motrice est ici l'électricité, il est naturel que la vitesse sera d'autant plus grande que la chute du potentiel sera plus forte; mais, d'autre part, elle sera diminuée à mesure que la *solidité* de la matière augmentera.

Nous terminerons ce paragraphe par une remarque que le lecteur aura, sans doute, déjà faite, savoir : que la *diffusion électrique* pourra servir, bien probablement, à vérifier d'une manière décisive la théorie de Spring sur la *soudure des corps solides*. En effet, si cette *soudure* a vraiment pour cause la diffusion de la matière à travers la surface de contact des parties solides appliquées l'une sur l'autre, on doit s'attendre à voir deux cristaux d'iodure d'argent, qui se touchent, adhérer après qu'un courant les aura traversés. Il n'est même pas impossible que le verre donne lieu à un phénomène de l'espèce si l'on parvient à réaliser les conditions nécessaires pour assurer, d'abord, un contact physique absolu des parties à assembler.

6. **Les réactions chimiques dans les solides.** — Les phénomènes de diffusion prouvent que les corps solides sont le siège de mouvements intérieurs. Il importe d'étudier ceux-ci de près, afin de connaître leurs relations avec les mouvements intérieurs des liquides et des gaz.

On s'est servi encore de la *compression* pour atteindre ce but.

Le cadre de ce Rapport ne comprenant pas l'étude des liquides ni celle des gaz, nous sommes obligé de passer sous silence les très intéressants travaux de Berthelot, Cailletet, Laire et Girard, Pfaff, Bogojawlewsky, Tammann, et d'autres encore, sur le rôle de la pression dans les phénomènes chimiques lorsque l'une des matières est un liquide ou un gaz. Nous en retiendrons cependant

Digitized by Google

cette observation générale que *la pression contrarie plutôt l'acte chimique qu'elle ne le favorise*. Nous allons voir que ce résultat est un cas particulier de la solution générale.

Les phénomènes de combinaison ou de décomposition chimique paraissent se manifester généralement à partir d'une température donnée, variant d'un couple de corps à un autre. Cette température, nommée souvent le *point de combinaison*, n'a guère pu être déterminée avec précision, car elle se déplace dans une large mesure avec l'état physique des corps réagissant. Ainsi, plusieurs chimistes n'admettent pas que les réactions commencent depuis une température déterminée; ils pensent qu'elles ont lieu à toute température, mais qu'elles se ralentissent à l'extrême quand l'intensité de la chaleur diminue.

Quoi qu'il en soit de ces divergences de vues, il est permis de rapprocher le *point de combinaison* du *point de transformation* dont il a été question plus haut, au moins en ce sens qu'au-dessus de ce point, un système chimique (par exemple : métal + soufre) ne peut se trouver en équilibre et doit passer à l'état de combinaison; mais, différence essentielle à noter encore, en dessous de ce point, le système chimique et la combinaison peuvent exister tous deux. Sont-ils à l'état stable? Sans aucun doute pour la combinaison; mais la chose n'est plus aussi certaine pour le mélange des éléments. Spring [1] s'est proposé de vérifier ce qu'il en était. Il s'est laissé guider, dans ses essais, par les considérations suivantes :

Le *volume spécifique* d'une combinaison de deux ou de plusieurs corps est, en général, différent de la somme des *volumes spécifiques* des éléments. Le plus souvent il est plus faible. Par exemple, la formation du sulfure d'argent est accompagnée d'une contraction de 6,3 pour 100; c'est-à-dire que 100 volumes d'un mélange de soufre et d'argent, composé suivant la formule $Ag^2 + S$, ne donneront que 93,7 volumes de Ag^2S. Cela posé, l'expérience prouve que si l'on comprime, à la température ordinaire, des mélanges satisfaisant à cette condition de volume, l'acte chimique

---

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 2e série, t. XLIX, p. 323 et s.; 1880.
Id., 3e série, t. V, p. 55, 1882.
Id., 3e série, t. V, p. 492; 1882.

Digitized by Google

sera d'autant plus facilité que la diffusibilité réciproque (la solubilité solide) des éléments sera plus grande.

Par exemple, il se forme facilement du *sulfure d'argent,* du *sulfure de cuivre,* quand on comprime un mélange intime de leurs éléments; mais le *zinc* et le *soufre* que l'on peut même fondre ensemble, comme on sait, sans qu'il en résulte une quantité notable de sulfure de zinc, ne se combinent guère sous pression, bien que la contraction résultant de la combinaison soit de près de 5 pour 100 du volume primitif des éléments.

On le voit, la diffusion des solides joue encore un rôle capital dans ces actions. Il en résulte, évidemment, que, si la durée de la compression est courte, la proportion de la combinaison formée ne pourra être que faible. C'est ce qu'a constaté E. Jannettaz ([1]) quand il a répété les expériences de Spring. Les *petites quantités* de sulfures de fer, de cuivre, de plomb, de bismuth qu'il a obtenues, l'ont porté à penser que ces combinaisons seraient dues à la chaleur que produit la combinaison, plutôt qu'à la pression elle-même. Il n'en est cependant pas ainsi, car, si l'on fait durer la pression pendant des mois, on observe que la sulfuration des métaux va en progressant toujours, alors que la chaleur ne se produit qu'au premier instant de la compression.

Lorsque, au contraire, le volume spécifique de la combinaison est plus grand que la somme des volumes des éléments, *la pression ne produit aucun effet.* Spring s'est assuré même qu'alors *elle agit sur le corps composé pour le résoudre en ses constituants.* Il a pu décomposer l'*acétate double de cuivre et de calcium* que Van't Hoff lui avait signalé comme se produisant avec dilatation ([2]). Sous pression, le sel est devenu vert, de bleu qu'il était : l'acétate de cuivre (vert), l'acétate de calcium et l'eau de cristallisation, d'abord unis moléculairement, se sont séparés. L'*hydrate de trisulfure d'arsenic* $As^2S^3, 6H^2O$, préparé par Spring ([3]) a aussi un volume spécifique plus grand que la somme des volumes de $As^2S^3 + 6H^2O$; la différence comporte 4 pour 100. Il est décomposé en peu d'instants par la pression : il s'écoule beaucoup d'eau

([1]) *Bull. de la Société géol. de France,* t. XII, p. 235-236; 1883.
([2]) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* 3e série, t. XIII, p. 409; 1887.
([3]) *Id.,* t. XXX, p. 199-203; 1895.

Digitized by Google

de la matière primitivement sèche et il demeure As^2S^3 anhydre.

Ces résultats ont été confirmés, il y a quelques années, par Carey Lea (1). En comprimant divers composés dans un appareil à vis et à levier, en état de produire une pression (calculée) de 70000 atmosphères, ou bien en broyant les substances, sous forte pression, dans un mortier en porcelaine, il constata qu'un certain nombre d'entre elles se décomposaient. Il y a lieu de citer le *sulfate*, le *salicylate d'argent*, l'*oxyde d'or*, l'*oxyde de mercure*. Il n'est cependant pas possible de comparer ces décompositions avec le changement des volumes spécifiques, comme on l'a fait plus haut, parce que les données manquent, et parce que l'un des produits de la décomposition apparaît à l'état de gaz (cas des oxydes).

Plus concluantes sont les expériences de Clémandot (2) sur la compression de l'acier. Elles montrèrent que l'on peut produire, par la compression, tous les degrés de dureté de l'acier, quand on chauffe d'abord le métal au rouge et qu'on l'expose ensuite à une forte pression, jusqu'à refroidissement complet. L'explication de ce fait important est la suivante : au rouge, le carbone et le fer se combinent avec *contraction de volume* pour donner le *métal dur* (3). La décomposition de ce *carbure*, ou le recuit, est, inversement, accompagnée d'une *dilatation*. Si, par un moyen mécanique, on empêche cette dilatation, on conservera la combinaison, comme on la conserve par un refroidissement brusque (la trempe) qui fixe les molécules dans leur situation relative. Cette explication découle des recherches de M. Lan sur les effets de la compression sur la dureté de l'acier (4).

On conçoit sans peine, à présent, pourquoi la compression contrarie les réactions qui donnent lieu à un dégagement de gaz (*voir* plus haut), réactions dans lesquelles il s'agit surtout de la dissolution de métaux ou de carbonates dans les acides avec production d'un grand volume d'hydrogène ou d'anhydride carbonique.

---

(1) *Zeitschrift für anorg. Chemie*, t. V, p. 330, et t. VI, p. 349; 1894.

(2) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 703; 1882.

(3) On sait que l'acier est plus cassant à chaud (rouge sombre) qu'à l'état recuit.

(4) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 952; 1882.

Digitized by Google

Nous devons citer encore, comme se rattachant aux faits précédents, les résultats obtenus par Spring en comprimant des poudres humides (1). Tous les corps qui donnent, avec l'eau, des solutions dont le volume spécifique est plus petit que le volume des constituants, fournissent, *sous pression*, des solutions que l'on peut qualifier de *sursaturées* par rapport à la pression atmosphérique ordinaire. Lorsque la pression vient à diminuer ou à cesser, la cristallisation a lieu et il se forme des blocs d'une grande solidité. C'est, en un mot, une sorte de *prise*, comme celle du plâtre gâché avec l'eau. Au contraire, les corps dont la solution a un volume spécifique plus grand, ne donnent pas, sous pression, de masse compacte. C'est que la solubilité diminue, ici, avec la pression et que, pendant la détente, l'eau dissout de nouveau la matière qu'elle avait abandonnée (2). M. Le Chatelier a fait, de son côté, des observations analogues .

Il nous reste, enfin, à citer un fait qui démontre, une fois encore, que la matière à l'état solide n'est pas privée de toute mobilité moléculaire.

Quand on mêle deux solutions de sels différents, en état de fournir, par leur réaction réciproque, des produits qui restent dissous, il y a chaque fois *arrêt* de l'acte chimique avant l'épuisement complet des réactifs. On dit qu'il y a *équilibre chimique* entre les réactifs et leurs produits. Les lois de cet équilibre ont été données par Guldberg et Waage : elles montrent, en résumé, que l'arrêt de la réaction a lieu quand le rapport des produits des masses actives a atteint une même valeur, constante pour des couples déterminés de substances. Spring (3) s'est demandé si cet arrêt de la réaction se produit encore quand, au lieu d'opérer à l'aide de solutions, on opère avec des corps solides. Il a comprimé, à cet effet, d'abord, un mélange de sulfate de baryum et de carbonate de sodium, puis, inversement, un mélange de carbonate de baryum et de sulfate de sodium.

Remarquons que le système $BaSO^4 + Na^2CO^3$ a un volume

---

(1) *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. II, p. 532; 1888.

(2) *Ibid*, p. 535.

(3) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e série, t. X, p. 204; 1885, et *Bull. de la Société chimique de Paris*, t. XLVI, p. 299; 1886.

Digitized by Google

spécifique de 0,277 et le système inverse $BaCO^3 + Na^2SO^4$ un volume de 0,293. D'après ce qui précède, il faudrait donc que le premier système ne donnât lieu à aucune réaction, tandis que le second devrait se transformer entièrement, avec le temps, dans le premier. L'expérience a montré qu'il n'en était cependant pas ainsi. L'un et l'autre système réagissent chimiquement, *mais d'un emanière limitée*. Autant que l'on peut en juger, la limite est la même pour les deux cas; elle atteint environ 20 pour 100 de la réaction totale. Une estimation précise ne peut guère être faite, par suite de la difficulté de séparer les corps quantitativement sans altérer le résultat. Quand la température s'élève, cette limite de 20 pour 100 se déplace. On se trouve donc bien en présence d'un fait qui a les caractères de l'*équilibre chimique*. Il serait difficile de l'expliquer sans attribuer à la matière solide la faculté de diffuser, sous pression, comme elle diffuse à l'état liquide.

Conclusions.

Il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives des essais qui viennent d'être résumés : ils sont encore trop incomplets. Néanmoins, il peut ne pas être inutile d'effleurer les conclusions provisoires qui s'en dégagent. Il appartiendra à l'avenir de corriger ce qu'elles ont aujourd'hui d'erroné.

1° L'*état solide de la matière* n'est pas un état réellement particulier; c'est plutôt un *prolongement* de l'état liquide, s'il est permis de s'exprimer ainsi. Une définition exacte de cet état ne peut encore être donnée. Dire des corps solides qu'*ils conservent leur forme* n'est pas toujours vrai; les expériences de Tresca le prouvent bien. Dire d'eux qu'*ils n'ont qu'une élasticité limitée* est une définition insuffisante, car Spring a fait connaître un cas où l'élasticité des solides est sans limite.

On a cru éviter toute difficulté en réservant le qualificatif *solide* aux *corps cristallisés,* les corps amorphes étant alors regardés comme des *liquides visqueux à l'extrême*. Mais les travaux de O. Lehmann ont fait voir qu'il existe des cristaux *fluides* (1) : la

(1) *Wiedemann's Annalen,* t. XL, p. 401; 1890.

Digitized by Google

nature d'un cristal n'étant pas influencée par un changement dans l'arrangement des molécules. Le réseau, ou le système de points dans lequel les molécules sont rangées, n'est que d'importance secondaire; il ne détermine pas, en première ligne, les propriétés physiques des corps.

Mais si une définition rigoureuse n'est pas possible, on regardera utilement, en pratique, les corps solides comme caractérisés par une limite d'élasticité dans leurs déformations unilatérales (O. Lehmann).

2° Les solides ont la faculté de se souder quand ils sont au contact absolu. Cette faculté paraît subordonnée à deux conditions : d'abord, à un certain degré de *malléabilité* permettant au contact de s'établir, puis à la *diffusibilité*. Entre les fragments, bien rapprochés, d'une barre métallique brisée, il se fait un *travail de réparation* qui devient rapide à partir d'une certaine température. La faculté de se souder n'est pas particulière aux corps solides amorphes que l'on a assimilés aux corps surfondus; elle est partagée également par les cristaux. D'après O. Lehmann [1] des cristaux mous (oléate de potassium), mis au contact, *fusionnent* en un seul cristal de structure et de forme normales.

3° Les solides peuvent exister, dans les conditions ordinaires de température et de pression, dans un *état instable,* rappelant les états de surfusion ou de sursaturation des liquides et des solutions. Un changement dans la température ou dans la pression peut provoquer une modification de cet état et réaliser l'état stable (généralement l'état cristallin) sans liquéfaction préalable de la matière. Les molécules des solides peuvent encore se mouvoir dans les solides et s'adapter aux conditions extérieures. Il est à noter, toutefois, que le *temps* entre, ici, comme facteur capital.

4° Les corps solides ont la faculté de *diffuser;* mais cette faculté paraît subordonnée à une certaine affinité chimique et physique des matières en présence. Elle ne s'exerce que si les molécules des corps peuvent se remplacer réciproquement dans la région de contact des solides. Les *dissolutions*

---

[1] *Zeitschrift für phys. Chemie,* t. XVIII, p. 91; 1895.

Digitized by Google

solides qui en résultent paraissent procéder de la même cause que la dissolution des liquides entre eux, ou que la dissolution d'un solide dans un liquide.

5° L'exercice de l'*affinité chimique* paraît subordonnée aux conditions de volume imposées aux corps solides. Au moins en est-il ainsi pour les *combinaisons moléculaires* qui se résolvent dans leurs molécules constituantes quand elles ne trouvent plus la place nécessaire à leur existence. Au contraire, la formation de corps composés, depuis leurs éléments solides, a lieu d'autant plus aisément que la combinaison est accompagnée d'une diminution plus grande de volume; la matière tend à prendre la disposition atomique qui l'oblige au minimum d'effort, ou de lutte contre les forces extérieures, ou, en d'autres termes, elle *s'adapte* aux conditions dans lesquelles elle se trouve.

Digitized by Google

LES

DÉFORMATIONS PASSAGÈRES

DES SOLIDES,

PAR CH.-ÉD. GUILLAUME,

PHYSICIEN AU BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES.

I

Entre les déformations parfaitement élastiques des solides et les changements permanents de forme, se trouvent, comme terme moyen, les déformations passagères, qui se produisent lentement et disparaissent de même.

Il sembla, pendant longtemps, qu'une combinaison des théories de l'élasticité et de la plasticité des corps solides en rendait suffisamment compte; mais certains faits, vus plus nettement qu'autrefois, s'accordent mal avec cette idée, tandis qu'une autre théorie les explique très simplement. C'est cette théorie nouvelle que je chercherai à mettre en lumière, après avoir rappelé brièvement les phénomènes qu'elle relie. Je me bornerai d'ailleurs à en donner les grandes lignes et renverrai, pour le détail, à des mémoires récents (1).

Le premier qui fut connu parmi les phénomènes de la nature de ceux dont nous allons nous occuper est la déformation thermique

(1) Je citerai notamment les recherches théoriques de M. Duhem et les travaux expérimentaux entrepris à son instigation par M. C. Marchis et M. E. Lenoble; ceux de M. Bouasse; les recherches théoriques et expérimentales de M. Brillouin. Un certain nombre de travaux expérimentaux seront mentionnés au cours de ce Rapport.

Digitized by Google

passagère du verre, découverte par le déplacement du zéro des thermomètres. Les résidus élastiques ne furent étudiés que plus tard et ultérieurement encore les variations de la résistivité des fils métalliques. Tous ces phénomènes avec l'hystérèse magnétique, à laquelle sera consacré un Rapport spécial ([1]), présentent une allure analogue et semblent pouvoir admettre une même explication. Certains cas particuliers nous donneront des indications très nettes sur l'idée qu'il convient de se faire de la cause de ces variations.

DESCRIPTION DES PHÉNOMÈNES.

C'est aux erreurs qu'elles introduisent, dans un grand nombre de mesures, que les modifications passagères des solides doivent l'étude très détaillée à laquelle elles ont été soumises. Les phénomènes dont il s'agit sont, en général, peu apparents, et auraient échappé sans doute pendant longtemps encore aux observations s'ils ne se produisaient précisément dans les organes essentiels de certains appareils de mesure, parmi les plus importants et les plus employés.

Les déplacements de l'échelle des thermomètres, les changements de l'équilibre des fils de torsion, les variations des étalons de résistance électrique, sont autant de défauts dont on cherche à se garantir le plus possible, et qui ont provoqué des recherches purement métrologiques, dont le but était tout d'abord de les réduire à un minimum par un choix judicieux des matières employées dans la construction des instruments de mesure, puis d'éliminer autant que possible, par la combinaison des observations et un calcul approprié, le résidu qui n'avait pas pu être annulé. De ce côté, les publications sont nombreuses et contiennent un matériel d'observations considérable et généralement précis. Les travaux destinés à vérifier une théorie sont plus rares, et l'on ne peut citer que quelques mémoires dans lesquels les phénomènes des divers ordres sont comparés entre eux. La similitude des changements dont nous nous occupons nous permettra, lorsqu'un groupe

---

([1]) *Voir* le Rapport de M. E. Warburg et l'Appendice de M. Van't Hoff, t. II.

Digitized by Google

de phénomènes aura été décrit complètement, de passer très rapidement sur tous les autres.

Déformations thermiques du verre. — Une masse de verre ou de cristal, abandonnée à elle-même à la température ordinaire, se contracte lentement, en suivant, à température constante, une loi d'allure exponentielle; son volume tend ainsi constamment vers une limite déterminée, fonction de la température.

Ce mouvement est d'autant plus rapide, et la contraction finale d'autant plus grande que la température est plus élevée; un effet qui est obtenu à une température déterminée ne se produit donc jamais complètement à une température plus basse, quelle que soit la durée de l'exposition.

Lorsque le mouvement a cessé à une température déterminée θ_1, il recommence à toute autre température θ_2, mais l'allure des phénomènes est très différente suivant le sens de la différence $\theta_1 - \theta_2$. Si θ_2 est inférieur à θ_1, la contraction se produit de nouveau et se poursuit jusqu'à une limite déterminée; lorsqu'on revient à θ_1, la masse de verre reprend, au bout de quelque temps, le volume qu'elle possédait à la fin de sa première exposition à cette température (¹). Si, au contraire, θ_2 est supérieur à θ_1 le verre commence par se dilater, puis reprend son mouvement de contraction pour atteindre une nouvelle limite. Revenant à θ_1, on observe une contraction lente; de telle sorte que le volume du verre sera moindre qu'après la première exposition à cette température.

Le diagramme (*fig.* 1) montre, en fonction du temps, les variations de volume d'une masse de verre, exposée successivement aux températures θ_1, $\theta_2 > \theta_1$, puis θ_1, enfin θ_2. La première déformation (contraction) se produit suivant la courbe OA; puis, à θ_2, le verre se dilate rapidement et se contracte ensuite lentement; à θ_1, il se contracte de nouveau; enfin, ramené à θ_2, il reprend la même valeur qu'à la fin du premier recuit à cette température.

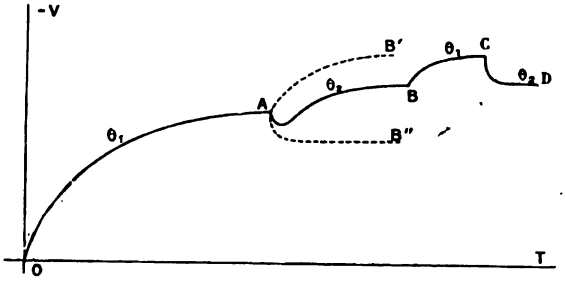
Le signe adopté ici pour les ordonnées est motivé par le fait

(¹) Dans cette description du phénomène, on fait abstraction de la dilatation entièrement réversible; en d'autres termes, on suppose le corps ramené brusquement à une température de repère, 0° par exemple, et l'observation du volume effectuée avant qu'il ait pu varier d'une quantité appréciable depuis le moment où cette température a été atteinte.

Digitized by Google

que l'observation immédiate, qui est celle du zéro d'un thermomètre, donne des valeurs ascendantes dans la contraction. D'ailleurs, les déformations passagères et permanentes des aciers au nickel dont il sera question plus loin sont de signes contraires à celles du verre, et le diagramme les représenterait dans la convention ordinaire sur les signes.

Fig. 1.



Les déformations qui viennent d'être décrites sont, comme on le voit, de deux catégories distinctes; les unes sont permanentes (courbe OA et portion de la courbe AB après le minimum), les autres sont passagères (première partie de la courbe AB, courbes BC et CD). Le phénomène représenté par la courbe AB est dû à la superposition de deux phénomènes indiqués respectivement par la courbe AB'', analogue à CD, et la courbe AB', de même nature que OA.

Pour les deux espèces de déformation, les marches augmentent en rapidité lorsque la température s'élève; pour les variations passagères, les courbes descendantes, correspondant à une élévation de la température, sont plus rapides que les courbes ascendantes. Je ne m'occuperai que des variations passagères, seules observables lorsque le verre a été préalablement recuit à une température élevée, et que la courbe OA a toute l'amplitude possible.

La grandeur des variations passagères est, pour un même écart de température, une fonction de la composition du verre, et varie, d'un verre à l'autre, dans une proportion qui, pour les extrêmes, est d'à peu près 50 à 1. D'une manière générale, les verres d'une constitution simple, ne contenant qu'un alcali, éprouvent des variations de peu d'amplitude, tandis que les verres d'une compo-

Digitized by Google

sition analogue, mais avec des proportions comparables de soude et de potasse, se modifient jusqu'à 10 ou 15 fois plus ([1]). Certains silico-borates fabriqués à Iéna ont une variation particulièrement faible.

Les variations passagères suivent des lois dont le caractère, en fonction du temps et de la température, dépend aussi de la composition du verre. Ces variations peuvent être représentées, à chaque température, par un réseau d'exponentielles dépendant de l'écart positif ou négatif, entre l'état initial et l'état final de la masse de verre. La série des états définitivement atteints forme, en fonction de la température, une courbe continue, bien étudiée pour diverses sortes de verres.

La première relation entre les volumes définitifs du verre et la température a été découverte par M. Pernet sur des thermomètres en cristal allemand. Il trouva que la série des états définitifs est suffisamment représentée par le produit d'une constante par le carré de la température comptée à partir du zéro vulgaire. En étudiant plus tard des thermomètres en verre dur français, je trouvai, entre 0° et 100°, une variation presque linéaire, avec une très faible courbure dans le sens d'une augmentation de l'effet à mesure de l'élévation de la température; le cristal dur donna une courbure plus accentuée, mais moins cependant que celle qui serait indiquée par la formule de M. Pernet. Enfin, nous trouvâmes indépendamment, M. Böttcher et moi, pour le verre d'Iéna 16^{III}, une faible courbure dans le sens opposé.

La mesure de l'amplitude de la variation est généralement donnée en pratique par la différence des positions du zéro d'un thermomètre abandonné d'abord pendant longtemps à la température de la glace fondante, puis chauffé à 100°. Les valeurs extrêmes ainsi trouvées sont de 0,02 et 1,06 degré correspondant à des variations relatives de volume de 0,000003 et 0,000170.

Les variations, pour diverses sortes de verre, sont généralement d'autant plus lentes qu'elles sont plus considérables. Ainsi le verre dur français, amené de 0° à 100°, prend, en quelques minutes son

---

([1]) H.-F. Wiebe, *Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Nachwirkungs-Erscheinungen bei Thermometern* (*Académie de Berlin*, 17 juillet 1884 et 12 novembre 1885).

Digitized by Google

état définitif à cette température, tandis que le cristal, dont la variation est plus de quatre fois plus forte, exige près d'une heure pour atteindre l'état de repos.

Variations thermiques permanentes et passagères des aciers au nickel. — Les aciers au nickel se divisent, suivant leurs propriétés, en deux catégories bien distinctes : les uns peuvent posséder, à la même température, des états absolument différents suivant le cycle des températures ou des opérations mécaniques antérieurement subies; ce sont les aciers *irréversibles*. Les autres, dont la teneur en nickel est supérieure à 25 pour 100, n'existent, à une même température, qu'à des états très voisins, que des mesures précises permettent seules de différencier. Ces aciers sont *réversibles*, au moins en première approximation. Certains d'entre ces derniers sont moins dilatables que tous les corps connus, ce qui m'a engagé à en faire une étude détaillée.

Ces aciers subissent à des degrés divers, des variations permanentes et passagères dont les lois générales sont identiques à celles qui ont été énoncées pour les verres. La *fig.* 1 en donne aussi une image fidèle, à la condition de prendre, cette fois, les variations positives dans le sens habituel. Un acier au nickel de cette catégorie s'allonge avec le temps, se raccourcit lorsqu'on l'amène à une température supérieure à celle à laquelle il vient de prendre son équilibre, s'allonge lentement lorsqu'il passe d'une température donnée à une autre plus basse. L'amplitude de la variation dépend essentiellement de la teneur en nickel; elle diminue lorsque la teneur augmente, et n'est plus aisément appréciable lorsque celle-ci dépasse sensiblement 40 pour 100.

Ce qui vient d'être dit s'applique aux barres forgées à chaud, et n'ayant subi, à froid, aucun travail mécanique. Mais les phénomènes se compliquent singulièrement dans les tiges préalablement soumises à un étirage.

Prenons, comme exemple, une tige d'un alliage à 36 pour 100 de nickel, étirée puis recuite à 100°. Elle ne présentera, dans les premières heures de l'opération, aucune différence notable par rapport à une barre simplement forgée : l'allongement se produira régulièrement, avec une vitesse du même ordre ; mais, au bout d'un temps qui peut varier entre dix et cent heures, suivant l'intensité

Digitized by Google

de l'étirage, la barre atteint une longueur maxima, et se raccourcit ensuite, revenant parfois sensiblement à la longueur initiale.

Si, lorsque ce deuxième mouvement a cessé, on amène la barre à une température inférieure, par exemple à 50°, elle recommence à s'allonger exactement comme l'aurait fait une barre forgée, et peut rester pendant des semaines à cette température, comme aussi à toute température inférieure, sans que l'on observe la moindre trace d'une nouvelle contraction. En résumé, lorsqu'une barre étirée a subi un recuit complet à une température déterminée, elle a été amenée, *pour toute température inférieure,* dans un état identique à celui d'une barre non étirée.

Le retour à l'état d'équilibre détruit par l'étirage ne devient aisément mesurable qu'à partir d'une certaine température minima. Ainsi, je n'ai pas observé de contraction d'une barre fraîchement étirée, et maintenue pendant vingt-cinq jours à 40°. Cette barre augmenta régulièrement de longueur, subissant le recuit correspondant à 40°, avec les allongements qu'aurait montrés une barre simplement forgée à chaud. Amenée à 100°, elle subit d'abord le phénomène représenté par la portion AB de la courbe (*fig.* 1), puis se raccourcit régulièrement pendant une centaine d'heures.

Des barres d'acier nickel à 44 pour 100, qui, à l'état forgé, n'éprouvent pas de variations sensibles, ont présenté, à 100°, après un étirage à froid, un notable raccourcissement, mais n'ont subi aucune variation ultérieure aux températures plus basses. Il en a été de même de barres de nickel pur du commerce.

Ces petites déformations passagères des aciers au nickel sont liées à des phénomènes beaucoup plus apparents, que je caractériserai en quelques mots :

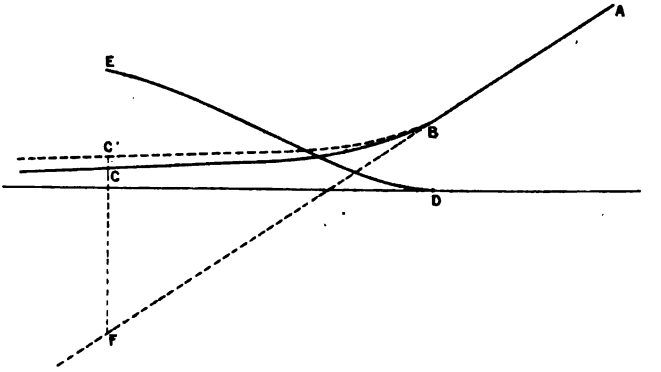
En se refroidissant, les aciers irréversibles passent graduellement à l'état magnétique en augmentant de volume. Ils perdent leur magnétisme lorqu'on les réchauffe, mais seulement à une température beaucoup plus élevée que celle de l'apparition du magnétisme. Les aciers réversibles, au contraire, deviennent magnétiques en se refroidissant, et perdent leur magnétisme sensiblement dans la même mesure lorsqu'on les réchauffe.

La première apparition du magnétisme est liée à une augmentation du volume des premiers et à un abaissement de la dilatation

Digitized by Google

des seconds; à mesure que la rapidité d'apparition du magnétisme devient plus grande, la dilatation s'abaisse davantage. La *fig.* 2 montre, par la courbe ED, la variation graduelle réversible

Fig. 2.



du magnétisme, et par la courbe ABC, la variation de volume, les températures étant portées en abscisses. La contraction naturelle serait donnée par AF. Mais, à ce phénomène purement thermique s'en superpose un autre, caractérisé par l'écart entre cette droite et la courbe BC. En d'autres termes, il se produit ici, comme dans les aciers irréversibles, un gonflement dû à une transformation moléculaire et qui, agissant en sens inverse de la variation purement thermique, amène l'alliage dans la région des très faibles dilatabilités. Si le refroidissement est très lent, la transformation est plus complète, et la variation de volume se produit suivant la ligne BC' (¹).

Il convient de remarquer que, toutes les fois qu'on observe une variation passagère, elle se produit dans un sens tel qu'elle augmente faiblement la déformation (élastique ou thermique) due à la première application de la force ou à la première variation de la température. Les aciers au nickel, qui semblent, à première

(¹) Dans la théorie complète de ces anomalies de dilatation, il faudrait tenir compte à la fois de ce gonflement dû à la variation de l'état chimique, et de l'abaissement naturel de la dilatation par le simple fait du passage des constituants de la variété non magnétique à la variété magnétique, découverte, pour le fer, par M. H. Le Chatelier, et dont M. A. Le Chatelier a, le premier, révélé l'existence dans les aciers-nickel irréversibles.

Digitized by Google

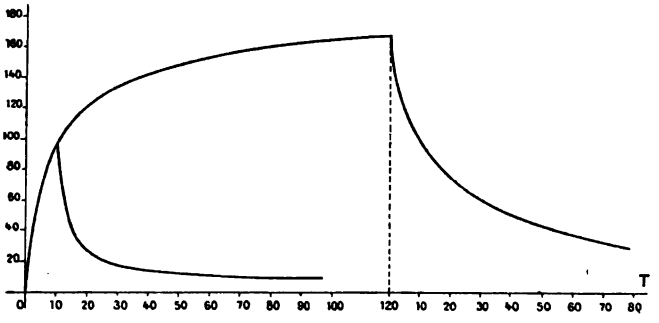
vue, échapper à cette règle, y rentrent au contraire parfaitement, puisque le résidu provient du phénomène parasite grâce auquel la courbe de variation de volume BC ou BC′ s'écarte de celle que l'on observerait si l'alliage n'éprouvait aucune transformation.

La stabilité de l'alliage est d'autant plus grande qu'on descend davantage au-dessous du point D. Or, ce point s'élève en même temps que la teneur en nickel, entre 25 et 70 pour 100 environ, pour redescendre jusqu'au point de transformation du nickel pur. A 27 pour 100, il est voisin des températures ordinaires et s'élève d'environ 30 degrés par centième de nickel ajouté à l'alliage. C'est pour cette raison que la stabilité des aciers au nickel augmente avec la teneur, au moins jusqu'aux alliages à 45 pour 100, seuls étudiés jusqu'ici à ce point de vue.

Variations élastiques et passagères de forme du verre. — Les résidus qui se produisent après des déformations élastiques ont été étudiés, en particulier, par Despretz, W. Weber, M. Boltzmann, MM. Cornu et Baille, M. F. Kohlrausch, J. Hopkinson et G. Wiedemann, M. G. Weidmann. Je ne m'occuperai ici que des travaux relatifs au verre.

J. Hopkinson [1], par exemple, a déterminé les déformations d'un fil de verre, que l'on maintenait d'abord, pendant un temps déterminé, dans un état de torsion constant, et dont on observait

Fig. 3.



ensuite la torsion résiduelle. La *fig.* 3 représente quelques-uns de

[1] J. Hopkinson, *On a torsional strain which remains in a glass fibre after release of twisting stress* (*Proc. Roy. Soc.*, t. XXVIII, p. 148; 1878).

Digitized by Google

ses résultats. La courbe ascendante montre la grandeur de la déformation résiduelle, observée une minute après la suppression de l'effort, en fonction de la durée de cet effort prise comme abscisse. Les courbes descendantes montrent la disparition graduelle de la déformation dans deux expériences distinctes. Les ordonnées correspondent aux nombres directement observés, chaque division représentant sensiblement $\frac{1}{19000}$ de la torsion primitive, qui était d'un tour entier; les temps sont exprimés en minutes. On voit que, pour une torsion préalable de deux heures, la torsion résiduelle au bout d'une minute était peu inférieure à 1 pour 100; après dix heures de repos, elle était encore de 0,15 pour 100.

Les expériences de M. G. Weidmann (1) ont consisté essentiellement à fléchir des tiges de verre, et à observer la disparition graduelle de la flexion. La déformation primitive durait dix minutes et l'observation des résidus de trois à quinze minutes. L'auteur définit le résidu comme quotient de la déformation résiduelle par la déformation primitive, la première étant observée au bout d'un temps déterminé après que l'effort a été supprimé.

Les lois qu'il énonce sont les suivantes :

Le résidu est indépendant de la grandeur de la déformation; en d'autres termes, la déformation résiduelle est proportionnelle à la déformation primitive.

Les résidus diminuent à mesure que la température s'élève (2).

Les diverses sortes de verres se rangent, au point de vue des résidus élastiques, dans le même ordre que pour les résidus thermiques.

Cette règle montre quelques exceptions apparentes, des verres, de propriétés très voisines il est vrai, occupant, dans ces deux séries, un ordre un peu différent. Mais, en dehors des erreurs de mesure, il faut tenir compte du fait que M. Weidmann a pris arbitrairement, comme indice du résidu thermique, celui que l'on observe entre 0° et 100°, admettant que la marche du résidu avec

---

(1) G. Weidmann, *Ueber den Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases* (*Wied. Ann.*, t. XXIX, p. 214; 1886).

(2) Ce résultat est déduit seulement de deux couples d'expériences entre 3° et 16°, et de trois minutes d'observations; il serait donc dangereux de le généraliser.

Digitized by Google

la température est régie par les mêmes lois dans toutes les sortes de verres.

On retrouve ici très évident le fait déjà énoncé pour les résidus thermiques, qu'un verre à deux alcalis montre des déformations beaucoup plus considérables qu'un verre à un seul alcali. Cette observation est corroborée par la propriété remarquable des fils de quartz qui ne possèdent pas de résidus élastiques appréciables, comme M. Boys l'a indiqué le premier. Cependant, suivant une communication personnelle de M. Rubens, le quartz tenant du carbone en dissolution donne des résidus bien mesurables.

Dans les expériences de M. Weidmann les résidus au premier instant ont varié entre 0,001 et 0,032, suivant la nature du verre. Ces résidus correspondent à une déformation primitive des fibres *les plus fortement modifiées,* que l'on peut évaluer à 0,0001 ou 0,0002, d'après les dimensions indiquées par l'Auteur pour son appareil. Ces déformations sont extrêmement petites, et, comme les valeurs moyennes de la déformation sont beaucoup plus faibles encore, elles correspondraient seulement aux changements de volume produits dans le verre par une variation de la température de quelques degrés. Dans ces limites, il serait impossible, avec n'importe quelle espèce de verre, de mettre en évidence l'existence d'un terme quadratique dans l'expression des résidus, de telle sorte que la règle trouvée par M. Weidmann sur la proportionnalité des résidus aux déformations primitives pour toutes les sortes de verres ne conduit pas nécessairement, ainsi qu'il le pense, à la conclusion qu'il existe, à ce point de vue, une différence essentielle entre les résidus élastiques et les résidus thermiques.

Variations passagères de la résistivité des alliages. — On constate, en général, que la résistivité d'un fil d'un métal pur ou d'un alliage préalablement tréfilé, varie avec le temps. Dans un grand nombre de cas, il semble cependant que l'on puisse, par un recuit convenable, amener le fil dans un état d'équilibre tel qu'il n'éprouve plus aucune variation à une température inférieure à celle du recuit. Mais certains alliages sont soustraits à cette règle; un fil recuit à une température déterminée recommence à varier à toute température inférieure, et ne prend, à chaque température, son équilibre définitif qu'après un temps plus ou moins long.

Digitized by Google

J'ai fait, par exemple, de nombreuses expériences sur divers fils de manganine, et retrouvé, dans les variations de leur résistance, toutes les particularités observées dans les variations du volume des verres ou des aciers au nickel en fonction du temps et de la température.

Un recuit prolongé, à une température quelconque, augmente la résistivité de l'alliage. En passant à une température plus élevée, on constate généralement une diminution de la résistivité bientôt suivie d'une augmentation. Si l'on revient à la température précédente, l'augmentation se produit de nouveau, mais la nouvelle variation s'effectue en sens inverse si l'on retourne à la deuxième température. En un mot, les variations rentrent parfaitement dans le diagramme *fig.* 1. De plus, les tensions qui ont été produites par l'étirage, et qui disparaissent définitivement par un premier recuit, sont analogues à celles qui produisent, dans l'acier nickel, les variations de longueur des barres étirées à froid.

Remarque. — Les variations de volume à température et à pression constantes ou les variations de résistivité à température constante, laissent incertaines, entre deux limites déterminées, les valeurs de la dilatabilité, du module d'élasticité ou de la variation de résistivité avec la température. Si les observations, aux diverses valeurs de la variable indépendante (température ou pression), pouvaient être faites en un temps infiniment court, on trouverait les valeurs minima de la dilatabilité ou du module de déformation du verre ou encore de la variation (positive) de la résistivité de la manganine, et les valeurs maxima de la dilatabilité des aciers au nickel. Une variation infiniment lente de la variable conduirait à l'autre valeur limite. Dans la réalité, on peut, sans trop de difficultés, obtenir des valeurs très rapprochées des limites. Aux températures ordinaires, ne dépassant pas 40° ou 50°, les variations de volume du verre ou de l'acier nickel sont assez lentes, à température ascendante, pour qu'on puisse faire commodément une observation sans que le corps se soit éloigné sensiblement de son état initial. Si la température s'élève jusqu'à 100°, la variation est trop rapide pour qu'une bonne observation soit possible. Mais si l'on débute à la température la plus élevée, on peut suivre commodément la variation à température descendante. La même remarque s'applique aux variations de résistivité de la manganine. Pour le module d'élasticité du verre, les incertitudes, qui peuvent varier de 0,001 à 0,03, disparaîtront en grande partie, dans une extrapolation pour le moment initial.

Phosphorescence. — La modification dans l'équilibre d'un corps peut être obtenue non seulement par l'action d'une force ou d'une

Digitized by Google

température, mais encore par d'autres causes. Les phénomènes de phosphorescence nous montrent que la lumière peut provoquer, dans certains corps, des modifications analogues. Une substance phosphorescente, frappée par la lumière excitatrice, rend, pendant un temps plus ou moins long, une lueur qui va en s'affaiblissant suivant une loi de la nature d'une exponentielle. La rapidité de l'extinction dépend de la température et probablement de la pression, et on sait qu'elle est fortement augmentée par l'action de certaines radiations, différentes des radiations excitatrices.

Par exemple, les observations de E. Becquerel et de M. G. Le Bon ont mis hors de doute l'action extinctrice des radiations infra-rouges sur des substances excitées par les radiations de faible longueur d'onde.

L'équilibre d'une substance phosphorescente dépend donc non seulement, comme celui des corps dont nous nous sommes occupés jusqu'ici, de la température et de la pression, mais du champ de radiation dans lequel il se trouve plongé. Lorsqu'il s'est mis en équilibre avec certaines radiations, il tend, dans tout autre champ, à revenir à un nouvel état d'équilibre, et sa modification nous est révélée par la lumière qu'il émet. La rapidité du retour à l'équilibre dépend essentiellement des propriétés du champ nouveau.

Résumé. — Les variations passagères de l'équilibre des solides, dues à des changements dans les circonstances extérieures, bien étudiées dans un petit nombre de cas typiques, dont plusieurs ne doivent ce privilège qu'à leur importance métrologique, constituent probablement un groupe de phénomènes d'une grande généralité. Que la cause de la variation soit la température, la pression ou toute autre variable indépendante, et que la variation immédiatement observée se rapporte au volume, à la résistivité électrique ou à toute autre propriété, les lois régissant les phénomènes semblent être sensiblement les mêmes dans tous les cas. Quelles que soient les petites variations qu'elles subissent dans le détail, elles possèdent toutes ce point commun, qu'une variation des conditions n'est pas suivie immédiatement de la totalité de l'action qu'elle entraîne et que, dans les deux sens du changement des variables, l'état définitif n'est atteint que progressivement.

Il n'est pas inutile d'insister ici sur la différence essentielle qui

Digitized by Google

existe entre ces phénomènes et les déformations permanentes proprement dites, dues à un écoulement de la matière solide.

Ainsi, nous avons vu qu'une tige de métal peut montrer, suivant les cas, soit l'une, soit l'autre de ces déformations, soit les deux superposées. La tension due à la déformation mécanique permanente et au glissement des molécules peut disparaître définitivement par le recuit; on la produit presque indifféremment dans les métaux purs ou les alliages écrouis. La variation que nous étudions ici n'a été observée que dans le verre ou certains alliages particuliers. En somme, le premier phénomène est de nature purement physique, celui dont nous nous occupons semble plutôt lié à la constitution chimique des corps.

ESSAI DE THÉORIE.

Laissant de côté les modifications d'un caractère véritablement permanent, que le recuit fait disparaître et qui ne se manifestent plus par aucune variation avec le temps à des températures inférieures, je ne chercherai à expliquer ici que les variations liées à la nature chimique des corps.

La considération d'un cas particulier va nous aider à expliquer l'ensemble de ces phénomènes.

Nous avons vu que les déformations des aciers au nickel sont corrélatives des transformations magnétiques et que toute apparition du magnétisme est liée à une augmentation du volume moléculaire moyen. D'ailleurs, les transformations du fer et du nickel, qui se produisent sur un espace de température très restreint dans les métaux à l'état de pureté, s'étendent dans un intervalle dépassant souvent 200 degrés, dans les alliages réversibles ou irréversibles.

On peut se faire, sur la nature de ces transformations, des idées diverses; on peut penser, par exemple, que les alliages de fer et de nickel non magnétiques à des températures où chacun des composants est magnétique, sont de véritables combinaisons chimiques, et que le passage à l'état magnétique est le signe d'une dissociation. Mais cette idée fait probablement intervenir des phénomènes chimiques trop complets, et l'on peut, à l'exemple de M. Osmond, de M. H. Le Chatelier, de M. L. Dumas, penser que la

Digitized by Google

présence de l'un des métaux retarde simplement la transformation magnétique de l'autre, comme le fait, par exemple, le carbone dans le fer. Quel que soit, d'ailleurs, le mécanisme que l'on admette en définitive, comme l'apparition du magnétisme dans les métaux purs est liée sans doute à une polymérisation, il paraît certain que la transformation magnétique de l'alliage est due à un phénomène de nature chimique, combinaison ou dissociation du ferro-nickel, ou simple polymérisation de l'un des composants, très fortement retardée par la présence d'un autre corps avec lequel il forme une solution solide.

A toute température, un acier-nickel réversible tend ainsi vers un état d'équilibre toujours le même, quels que soient les états antérieurs, et caractérisé par une proportion définie des groupements chimiques qui peuvent coexister, combinaisons véritables du fer et du nickel, ou simple polymérisation de l'un des composants ou de tous les deux, dont le degré varie d'une quantité finie très petite pour toute variation finie très petite de la température.

Il est remarquable que, dans ces alliages, l'équilibre soit instantanément réalisé à moins de 1 pour 100 près dans la plupart des cas, la distance CC′ de la *fig.* 2 étant, en pratique, à peu près dans ce rapport avec la distance FC′.

Ces considérations, qui semblent bien démontrer la nature chimique ou pseudo-chimique (de polymérisation) de la cause des résidus thermiques dans les aciers au nickel, s'appliquent avec autant de facilité aux résidus observés dans le verre. Ce corps est, à n'en pas douter, une solution solide réciproque d'un certain nombre de composés définis, dont la constitution est donnée par la composition globale du verre et les conditions actuelles auxquelles il est soumis. Nous avons vu qu'un verre de constitution chimique simple est à peu près dépourvu de résidus. Mais, lorsque sa constitution se complique, et surtout lorsque les deux alcalis principaux se trouvent en présence en quantité équivalente, les résidus deviennent très considérables. Or c'est précisément dans ces conditions que l'on devra s'attendre à une grande facilité d'échange entre les molécules voisines assez complexes. On pourra même penser que des échanges auront lieu entre les parties combinées et les parties dissoutes, et toute variation de cette nature, lente à cause de l'état apparemment solide, pourra être liée à une variation de volume.

Digitized by Google

Nous avons vu que les résidus élastiques et thermiques dans les verres de différentes compositions sont liés par une complète analogie, et que la seule exception apparente relevée par M. Weidmann s'explique par le fait que, dans les déformations élastiques, le changement de volume des fibres les plus tendues était extrêmement faible.

Quelques physiciens ont pensé pouvoir partir de cette remarque pour expliquer les résidus thermiques par des résidus élastiques. Mais des considérations élémentaires montrent que cette théorie est invraisemblable (¹). On peut cependant retenir de cette observation le fait que l'instabilité de constitution du verre se manifeste pour tous les modes de déformation qu'on peut lui faire subir.

Considérons une tige soumise à une flexion; on observe tout d'abord une déformation purement élastique, puis une déformation additionnelle *qui tend rapidement vers une limite*. Supprimons la force, la tige se redresse, en ne conservant d'abord que la déformation additionnelle qui, à son tour, *disparaît complètement*.

Les théories anciennes, admettant un glissement graduel des molécules, n'expliquent ni l'établissement d'une limite, ni le retour parfait à la forme primitive. On devrait penser, au contraire, si cette idée était exacte, que les corps peuvent être parfaitement élastiques sans aucun résidu, ou plastiques admettant des glissements sans aucun arrêt, et surtout sans retour en arrière lorsque la force a cessé d'agir. Supposons, au contraire, que la constitution chimique soit une fonction de la pression. Les fibres tendues ou comprimées de la tige de verre éprouveront des modifications chimiques en sens inverse, et lorsque le nouvel état sera celui qui correspondra le mieux à la pression existante, le mouvement s'arrêtera. Lors de la suppression de la force, le retour lent en arrière sera dû au rétablissement des combinaisons primitives.

Les mêmes raisonnements s'appliquent à toutes les variations résiduelles que nous avons rencontrées, et l'idée qui en découle peut s'exprimer en disant que *tous les corps présentant des modifications passagères possèdent un équilibre chimique variable avec les circonstances extérieures, auquel ils arrivent*

(¹) *Voir* en particulier, Ch.-Éd. Guillaume, *Traité de Thermométrie*, p. 143.

Digitized by Google

lentement lorsque ces circonstances se modifient. L'état solide explique suffisamment la lenteur de ces variations. Les belles recherches résumées dans le Rapport de M. Spring ne laissent d'ailleurs aucun doute sur la possibilité des réactions chimiques dans les solides.

On pourrait objecter à cette théorie le fait que des corps apparemment purs (des fils de torsion en argent par exemple) montrent des résidus appréciables. L'objection ne paraît cependant pas aussi grave qu'on pourrait être tenté de le croire. Tout d'abord, nous avons vu que de très faibles quantités d'impuretés modifient sensiblement les qualités élastiques d'un fil de quartz. Ensuite l'analogie des phénomènes phosphorescents avec les résidus que nous étudions permet de reculer considérablement les limites de pureté nécessaire pour que tout résidu disparaisse, et il est bien improbable que ce degré de pureté ait été atteint dans les fils sur lesquels les résidus ont été observés.

Enfin, si même la pureté chimique pouvait être admise, il resterait les équilibres de polymérisation faisant intervenir des molécules semblables, susceptibles de former, sous l'action des agents extérieurs, des groupes plus ou moins complexes, dont l'ensemble tend, en toutes circonstances, vers l'équilibre compatible avec les conditions actuelles.

Cette dernière idée s'est montrée fructueuse dans les tentatives faites pour expliquer les anomalies de l'eau. Ici, les phénomènes semblent instantanément réversibles, ce que l'état liquide rend d'ailleurs très vraisemblable. Mais il n'est pas inutile de noter que, si la durée de l'établissement était très courte, sans être pratiquement négligeable, les expériences faites jusqu'ici n'auraient pu révéler son existence.

Digitized by Google

LA FUSION ET LA CRISTALLISATION

D'APRÈS LES RECHERCHES DE

G. TAMMANN.

Résumées par B. Weinberg,
Privat-Docent de Physique à l'Université d'Odessa.

1. La division des *corps* matériels en corps gazeux, liquides et solides et la distinction entre les *états* gazeux, liquide et solide d'une même substance ne perdront certainement jamais leur importance et leur valeur ni dans la vie journalière, ni même dans la Science, bien qu'il n'y ait là qu'un reste de la théorie des *éléments* des anciens et bien que, en toute rigueur, cette division et cette distinction ne soient pas conformes aux principes de la Science moderne.

Les recherches de Cagnard de la Tour, d'Andrews, de M. Van der Waals et d'autres physiciens ont nettement montré la continuité des états liquide et gazeux et, par cela même, la continuité des liquides et des gaz, brillamment illustrée ensuite par les recherches de M. Amagat sur la compressibilité des liquides et des gaz sous fortes pressions. L'intérêt de ces recherches et la généralité de leurs résultats ont vivement attiré l'attention de tout le monde et donné, même aux savants les plus éminents, la tentation de trouver une continuité analogue entre l'état liquide et l'état solide. Quelques voix isolées seulement, celles, par exemple, de M. Tammann (1) et de M. Le Chatelier (2), se sont élevées contre cette opinion.

(1) *Zeits. phys. Chem.*, t. XXI, p. 33; 1896; t. XXVIII, p. 17, 18; 1899. *Wied. Ann.*, t. LXII, p. 281, 283; 1897; t. LXVI, p. 495, 498; t. LXVIII, p. 650; 1899.
(2) *Ann. des Mines*, t. XI, p. 131, 136; 1897.

Digitized by Google

2. Arrêtons-nous d'abord à la distinction entre les *corps* solides et liquides. Une distinction entre deux classes de corps ne peut être nettement établie que dans le cas où elle est fondée sur l'existence, dans ces deux classes, de qualités de nature différente. Si, en effet, il s'agit seulement d'une différence de degré entre les valeurs d'une même propriété, on pourra toujours s'attendre à voir une série continue de corps intermédiaires relier les échantillons types des deux classes. Au contraire, s'il existe, dans les deux classes, des qualités de nature différente, il y a nécessairement discontinuité. Cette discontinuité subsiste même quand les propriétés au moyen desquelles on établit la distinction peuvent être exprimées numériquement, si les valeurs numériques de ces propriétés varient d'une façon discontinue.

Or les propriétés qu'on prend ordinairement pour base de la distinction entre les corps solides et liquides ne portent, à y regarder de près, que sur des différences de degré. Telles sont, par exemple, la fluidité des liquides et la conservation de la forme des solides, cette distinction pouvant être aisément réduite aux différences de valeurs du coefficient de frottement intérieur et du module de rigidité. On pourrait caractériser les corps liquides comme doués d'un coefficient de frottement intérieur fini et d'un module de rigidité égal à zéro, et les corps solides comme doués d'un coefficient de frottement intérieur infiniment grand et d'un module de rigidité fini. Mais les expériences de Tresca et les recherches détaillées de M. Spring (1) ont montré que, dans les corps doués d'un module de rigidité fini, le coefficient de frottement intérieur peut être grand sans être infini. D'autre part, les expériences de M. Schwedoff (2) ont fait voir qu'il existe des corps (solutions faibles de gélatine) doués d'un coefficient de frottement intérieur médiocre et en même temps d'un module de rigidité fini, mais si faible qu'ils sont tout à fait semblables à des liquides ordinaires.

Tous ces faits prouvent que, si l'on prend pour base de la distinction entre les corps solides et liquides la difficulté ou la facilité de changer de forme d'une manière temporaire ou permanente

---

(1) *Voir* le Rapport de M. Spring.
(2) *Voir* le Rapport de M. Schwedoff.

Digitized by Google

sous l'influence d'une force mécanique, il n'y a entre ces deux classes de corps qu'une différence de degré.

3. Cette conclusion peu consolante a conduit à prendre comme base de la division des corps matériels en corps solides et fluides l'existence ou l'absence d'une forme cristalline. Cette fois, la division serait absolument tranchée. Mais une pareille définition, exacte dans la grande majorité des cas, n'est pas cependant applicable à tous les corps homogènes connus.

Ainsi, il existe, d'une part, un grand nombre de corps amorphes qui ont les propriétés des corps solides ordinaires. D'autre part, quelques substances donnent, dans certaines conditions, des cristaux fluides ou mous, comme les a appelés M. Lehmann (1); ce sont probablement des cristaux doués de modules de rigidité et de coefficients de frottement intérieur (2) particulièrement faibles et, par conséquent, analogues aux solutions de gélatine étudiées par M. Schwedoff.

L'assimilation des termes *cristallisé* et *solide* équivaudrait donc à la suppression de ce dernier terme qui, dans la vie journalière, désigne essentiellement la propriété de changer difficilement de forme sous l'influence d'une force mécanique. Cette propriété sera toujours la base de la distinction entre les corps solides et liquides, mais il restera des cas douteux.

4. Quant aux *états* fluide et solide, on pourra toujours les distinguer l'un de l'autre, même dans les cas peu typiques, où ces deux états *coexistent,* c'est-à-dire où les conditions correspondent à un des points de la courbe de transformation de ces deux phases. Mais, si l'on a une phase isolée pour laquelle il y a doute, on ne peut définir son état que si l'on sait l'histoire de cette phase à partir d'un instant où elle coexistait avec une autre phase.

Néanmoins, la coexistence des deux phases peut être insuffisante comme base d'une distinction entre les deux états, si le long de la courbe de transformation, les discontinuités relatives aux différentes propriétés de ces deux phases diminuent et *s'annulent simultanément.*

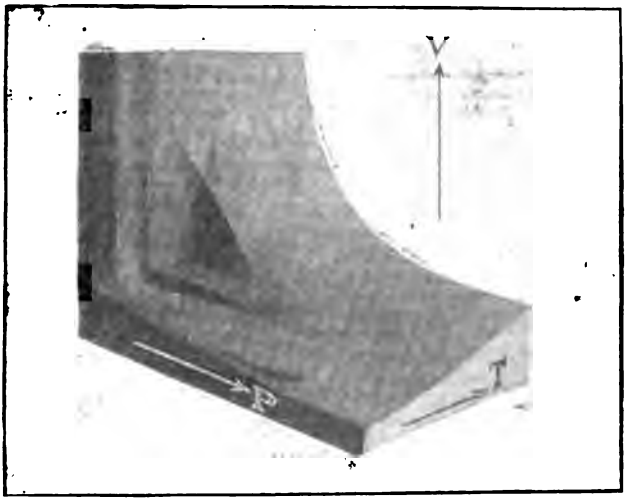
---

(1) *Wied. Ann.*, t. XL, p. 401; 1890.
(2) Schenck, *Zeits. phys. Chem.*, t. XXV, p. 337; t. XXVII, p. 167; 1898.

Digitized by Google

Dans ce cas, on pourrait passer de l'état liquide à l'état solide ou inversement d'une façon absolument continue. Un pareil cas se présente pour les états liquide et gazeux, ce qu'on peut aisément voir en jetant un coup d'œil sur le modèle de la surface thermodynamique idéale des volumes d'une substance quelconque (*fig.* 1).

Fig. 1.



La terrasse qui forme la partie supérieure et la partie droite de cette surface représente les volumes de la substance à l'état gazeux en fonction de la pression P et de la température absolue T. La terrasse qui se trouve au-dessous de la précédente, et un peu à gauche du milieu de la figure, représente la substance à l'état liquide; elle rencontre la terrasse précédente et se confond avec elle au point critique; mais, dans le sens vertical, elle en est séparée par une sorte de trouée cylindrique perpendiculaire au plan TP, et dont la projection sur ce plan est la courbe des pressions de vapeur.

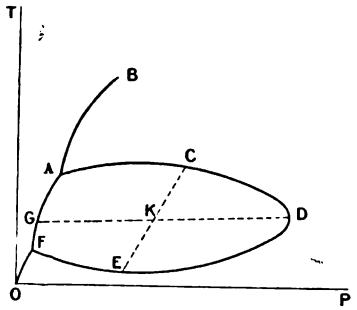
Si le point qui représente l'état de la substance se déplace sur la surface de manière à traverser la trouée (sa projection sur le plan TP traversant la courbe des pressions), on obtiendra à ce moment la coexistence des deux phases et la discontinuité des propriétés. Mais, si le point représentatif passe sur la droite de la trouée en

Digitized by Google

faisant le tour du point critique, alors les propriétés de la substance varient d'une façon absolument continue et la définition de l'état devient impossible.

Au point critique, la courbe des pressions de vapeur, ou, plus brièvement, la courbe de transformation AB (*fig.* 2), qui est

Fig. 2.



régie par l'équation de Clapeyron-Carnot

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T}{l}(v - v'), \tag{1}$$

a un point d'arrêt B, parce que $v - v'$ et l s'annulent simultanément.

Pour les états solide et liquide, une solution de continuité des propriétés et une coexistence des deux phases ne sont possibles que quand l'état solide est en même temps l'état cristallisé. Ce fait, qui est démontré (1) par un grand nombre d'observations différentes, prouve que les solides amorphes doivent être regardés comme des liquides surfondus doués d'une très grande viscosité. En étudiant la viscosité des liquides surfondus, M. Tammann a trouvé (2) qu'elle croît extrêmement vite avec l'abaissement de la température. Il a également établi et nettement exprimé (3) les

(1) *Comparer* TAMMANN, *Wied. Ann.*, t. LXII, p. 285-286; 1897. *Zeits. phys. Chem.*, t. XXVIII, p. 17-19; 1899. LE CHATELIER, *Ann. des Mines*, t. XI, p. 134-136; 1897.

(2) *Zeits. phys. Chem.*, t. XXVIII, p. 17-32; 1899.

(3) *Zeits. phys. Chem.*, t. XXIII, p. 326-328; 1897; t. XXV, p. 441-479; t. XXIX, p. 51-76; 1899. BOGOJAWLENSKY, *Ibid.*, t. XXVII, p. 585-600; 1898.

Digitized by Google

conditions de la possibilité d'une grande surfusion d'un liquide (*voir* n° 5).

Quand l'état solide de la substance coïncide avec l'état cristallisé, il existe une solution de continuité des propriétés, et les deux phases peuvent coexister. Par analogie avec les états liquide et gazeux, on pouvait présumer (1) que, si l'on suivait la courbe de transformation, on arriverait à un point critique où cette discontinuité des propriétés aurait disparu. L'intérêt principal des recherches de M. Tammann sur la fusion et la cristallisation (2) réside dans la démonstration qu'un tel point critique n'existe pas, et que la région de stabilité de l'état cristallisé est limitée de tous les côtés. A l'intérieur de cette région, c'est l'état cristallisé qui est stable; à l'extérieur, c'est l'état amorphe (vitreux, liquide ou gazeux, suivant les valeurs du coefficient de frottement intérieur et de la compressibilité). Le long de la courbe de transformation, les deux états peuvent coexister, mais il y a toujours une discontinuité plus ou moins prononcée dans quelques-unes des propriétés.

Ainsi, non seulement les *corps* cristallisés sont nettement séparés des corps amorphes, mais, d'après les recherches de M. Tammann, il y a une discontinuité absolument tranchée entre les *états* cristallisé et amorphe d'une même substance, contrairement aux suppositions faites par des savants de grande autorité, tels que M. Poynting, M. Planck, M. Ostwald.

Si l'on considère la matière à un point de vue statique, la continuité entre les états cristallisé et amorphe est possible, mais à la condition que les propriétés vectorielles qui caractérisent l'état cristallisé tendent, quand on s'approche de l'état amorphe, à s'uniformiser dans toutes les directions. A un point de vue dynamique, une continuité entre les états cristallisé et amorphe est absolument impossible, car « l'état cristallisé est un état de mouvement ordonné (*Zustand geordneter Bewegung*); l'état

---

(1) Poynting, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XII, p. 32; 1887. Planck, *Vorles. über Thermodynamik*, p. 18 et 152; 1897. Ostwald, *Lehrb. Allgem. Chem.*, p. 373 et 389; 1897.

(2) *Zeits. phys. Chem.*, t. XXI, p. 17-34; 1897. *Wied. Ann.*, t. LXII, p. 280-299; 1897; t. LXVI, p. 473-498; 1898; t. LXVIII, p. 553-583, 629-657; 1899. *Ann. der Physik*, t. I, p. 275-289; t. II, p. 1-31; 1900.

Digitized by Google

liquide et gazeux est un état de mouvement extrêmement désordonné (*Zustand höchster Unordnung*) (¹) ».

5. Passons maintenant aux recherches expérimentales et théoriques de M. Tammann.

En étudiant les circonstances qui accompagnent le passage de l'état liquide à l'état cristallisé, M. Tammann a établi les résultats suivants :

1° La vitesse linéaire de cristallisation ne croît pas indéfiniment avec l'abaissement de la température; dans les substances où elle est grande, elle atteint bientôt une valeur maxima constante, la conserve dans un intervalle de 30 à 40 degrés et puis diminue; dans les substances douées d'une vitesse de cristallisation assez faible, cet intervalle est minime et le maximum très prononcé.

2° Les liquides surfondus ont un *pouvoir de cristallisation spontanée* que l'on peut considérer comme une des constantes physiques de la substance, et qui est aussi une fonction de la température et de la pression. Ce pouvoir se manifeste par l'apparition spontanée de germes cristallins dont le nombre est (approximativement) proportionnel au volume de la substance liquide et au temps pendant lequel elle est maintenue à la température, inférieure au point de fusion, pour laquelle on fait l'observation. Si l'on fait rapidement passer la substance de cette température à une température plus élevée, et assez élevée pour que, d'une part, aucun germe nouveau ne puisse plus apparaître, et pour que, d'autre part, la vitesse de cristallisation devienne notable, alors les germes spontanément apparus à basse température donnent naissance à des agrégats sphériques de cristaux qui croissent avec le temps jusqu'à remplir tout le volume de la substance. Il suffit donc de compter le nombre de ces sphérules et de le réduire à l'unité de volume et à l'unité de temps d'exposition à la première température pour avoir la mesure du pouvoir de cristallisation spontanée de la substance à cette température.

3° Le pouvoir de cristallisation spontanée a un maximum bien prononcé; il est insignifiant pour des surfusions peu considérables et pour des surfusions très considérables. La température à

(¹) Tammann, *Wied. Ann.*, t. LXII, p. 285; 1897.

Digitized by Google

laquelle a lieu ce maximum est ordinairement au-dessous de la température à laquelle correspond le maximum de la vitesse de cristallisation.

Comme exemple, citons les données relatives au bétol (Tableau I) :

TABLEAU I.

t.	Viscosité.	*t.*	Vitesse de cristallisation.	*t.*	Pouvoir de cristallisation.
50°	0,014	80°,5	0,92	40°	0
45	0,021	78,0	1,05	35	0
40	0,036	76,0	1,00	30	1
35	0,095	74,5	1,00	24	5
30	0,157	73,5	0,98	20	8
25	0,64	72,5	0,95	16	40
20	2,65	68,0	0,86	12	28
15	10,6	67,5	0,83	8	4
10	46,0	66,1	0,80	4	3
5	219	65,2	0,50	0	2
0	580			— 2	1
				— 6	0
				—10	0

4° Si le liquide peut cristalliser sous diverses formes, la température du pouvoir maximum de cristallisation spontanée est, en général, distincte pour chaque forme. La connaissance de ces températures permet d'obtenir celle des formes cristallines de la substance que l'on désire.

Ces résultats ont permis à M. Tammann de formuler les conditions de la possibilité d'une grande surfusion d'un liquide et de la stabilité de l'état vitreux atteint : c'est la faible vitesse de cristallisation à la température du maximum du pouvoir de cristallisation spontanée. Dans ce cas, en abaissant rapidement la température de la substance très au-dessous de la température de ce maximum, on peut amener cette substance dans un état où le pouvoir de cristallisation spontanée, ainsi que la vitesse de cristallisation, sont si petits que le processus de la cristallisation (de dévitrification) ne s'accomplirait qu'avec une extrême lenteur. M. Tammann exprime l'opinion qu'un refroidissement énergique

Digitized by Google

produit, par exemple, par la rencontre de jets pulvérisés de la substance fondue et d'air liquide, pourrait amener chaque substance dans un état vitreux et amorphe.

6. Résumons maintenant les résultats obtenus par M. Tammann relativement à la courbe de transformation de l'état liquide dans l'état cristallisé. La marche de cette courbe obéit à l'équation

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T}{r}(v' - v'') \tag{2}$$

analogue à l'équation (1). Les conclusions remarquables que M. Tammann a su tirer de cette équation résultent toutes du fait que jamais les valeurs absolues de r et de $v' - v''$ ne diminuent ou ne croissent simultanément le long de la courbe de transformation. Cette circonstance est suffisante pour montrer que la courbe de transformation doit être fermée et que, par conséquent, la région de l'état cristallisé est limitée.

Pour préciser la marche de la courbe de transformation, M. Tammann a dû se renseigner sur le signe de la quantité $\frac{d^2T}{dP^2}$. Comme les expériences des autres observateurs se rapportaient à un intervalle trop étroit de pressions ou même étaient contradictoires, M. Tammann a poursuivi expérimentalement les courbes de transformation de 24 substances jusqu'aux pressions de 4000 à 5000 atmosphères en déterminant, par une méthode particulière, non pas la température de fusion qui correspond à une pression donnée, mais la *pression de fusion* qui correspond à une température donnée. Cette méthode consiste dans l'observation de la marche de la pression après une compression ou une dilatation adiabatiques d'un système où coexistaient la phase liquide et la phase cristallisée. L'étude de ces données expérimentales, ainsi qu'une recherche théorique spéciale [1] ont montré que $\frac{d^2T}{dP^2}$ est toujours négatif (ou plutôt d'un signe contraire à celui de r), c'est-à-dire que la concavité de la courbe de transformation est tournée vers l'axe des P.

---

[1] *Ann. der Physik*, t. I, p. 275-289; 1900.

Digitized by Google

7. Poursuivons méthodiquement la marche de la courbe de transformation. Elle commence au triple point A (*fig.* 2) par une branche AC le long de laquelle $v' - v''$ diminue en même temps que r croît, parce que $\frac{dr}{dt} = c' - c'' > 0$.

En un point C, $v' - v''$ s'annule et r atteint un maximum; la transformation de l'état liquide en état solide ou, mieux, de l'état amorphe en état cristallisé, s'y produit sans changement de volume, mais avec un dégagement de chaleur. Il y a donc une solution de continuité des propriétés, par exemple du coefficient de dilatation, comme cela se voit aisément sur le modèle de la surface des volumes (*fig.* 1) : là où disparaît la discontinuité entre la terrasse moyenne et la terrasse inférieure, en forme de semelle, qui représente l'état cristallisé, l'isotherme a un point anguleux.

M. Tammann a eu l'idée simple et heureuse de supposer que, lorsqu'on prolonge au delà du point C la courbe de transformation, $v' - v''$ *continue de diminuer* et, par conséquent, devient *négatif :* le volume de la phase liquide devient moindre que le volume de la phase solide, ce qui se traduit, sur le modèle, par un abaissement de la terrasse moyenne au-dessous de la terrasse inférieure. Le long de la branche CD correspondante de la courbe de transformation, r diminue (parce que la température diminue) et $v' - v''$, toujours négatif, croît en valeur absolue. En un point D, r s'annule et, par conséquent, $\frac{\partial T}{\partial P}$ devient infini; la tangente à la courbe de transformation devient parallèle à l'axe des T.

M. Tammann a de nouveau supposé que, comme $v' - v''$, r, après s'être annulé, *continue de décroître et devient négatif,* la branche consécutive de la courbe devant, en conséquence, avoir une marche semblable à DE. La terrasse de l'état solide est donc entourée par la terrasse de l'état liquide, ou plutôt vitreux, car, à des températures aussi basses, la viscosité doit être très grande. Le long de la branche DE, r est négatif et croît en valeur absolue; $v' - v''$ étant aussi négatif, diminue et s'annule en un point E.

Prolongée au delà de ce point, la courbe de transformation doit avoir une forme telle que EF, et aboutit à un second point triple F dans lequel peuvent coexister la phase cristallisée, la phase

Digitized by Google

amorphe-vitreuse et la phase gazeuse. Le long de cette branche, r reste négatif, mais $v' - v''$ est positif et croît, la terrasse de l'état vitreux s'élève peu à peu au-dessus de la terrasse de l'état cristallisé.

Enfin, la courbe de transformation est complétée par la branche FGA, qui représente les pressions de vapeur saturée en présence des cristaux.

8. Mentionnons encore que la surface de notre modèle ne représente que les phases stables. Les phases métastables ou instables seraient représentées par les points des prolongements imaginaires de ces trois terrasses au delà des bords des trouées qui les séparent. Ainsi, la vapeur sursaturante serait représentée par un prolongement de la terrasse supérieure au-dessus de la terrasse moyenne, le liquide surchauffé par un prolongement de la terrasse moyenne au-dessous de la terrasse supérieure, et enfin le liquide surfondu par un prolongement de la terrasse moyenne au-dessus ou au-dessous de la terrasse inférieure, suivant que l'on est à gauche ou à droite des points C, E.

Ce prolongement imaginaire de la terrasse moyenne, qui représente le liquide surfondu, étant continué suffisamment loin, doit aboutir à la partie de terrasse moyenne qui représente l'état vitreux. Toute cette région imaginaire de la surface, qui représente la substance amorphe, mais instable, peut être divisée en deux parties par une surface cylindrique qui a pour génératrice une ligne GKD appelée par M. Tammann *ligne critique*. Le long de cette ligne, $r = 0$, c'est-à-dire la transformation de l'état amorphe instable en état cristallisé stable, quoique étant accompagnée par un changement de volume, se produit sans effet calorifique. Comme, pour les points de la région GKDEF, r est négatif, l'état amorphe n'y correspond plus à un liquide surfondu, mais à un *liquide surchauffé* qui se transforme plus ou moins lentement dans l'état stable cristallisé.

9. Énumérons les principales conclusions auxquelles conduit la forme de la courbe de transformation, telle que l'a tracée M. Tammann.

Digitized by Google

1° Pour chaque substance, il existe une température limite au delà de laquelle l'état cristallisé est instable, quelle que soit la pression.

2° Pour chaque substance, il existe une pression limite au delà de laquelle l'état cristallisé est instable, quelle que soit la température.

3° Si l'axe des P ne coupe pas la courbe de transformation, la substance a, pour chaque pression, deux points de fusion ou, mieux, deux points de transformation de l'état amorphe en état cristallisé. Au premier point de fusion, la cristallisation a lieu à la suite d'un abaissement de température et est accompagnée par un dégagement de chaleur; au second point de fusion, la cristallisation est produite par une *élévation* de température et accompagnée par une *absorption* de chaleur.

4° Si l'axe des P ne coupe pas la courbe de transformation, il existe une température *au-dessous* de laquelle l'état cristallisé est instable, quelle que soit la pression.

10. Les points de la courbe de transformation, C, E, D, qui correspondent aux températures limites et à la pression limite mentionnées plus haut, se distinguent nettement du point critique. En effet, aux points C et E la chaleur de fusion n'est pas nulle, et la transformation se produit d'un façon discontinue; mentionnons, par exemple, la vitesse de refroidissement. Au point D, la transformation se produit sans effet calorifique, mais avec un changement de volume.

Si l'on réunit les points où les volumes des phases amorphe et cristallisée sont égaux, on obtient une ligne CE que M. Tammann a appelée *ligne neutre des volumes* et qui n'est que la projection sur le plan TP de l'intersection de la surface représentant l'état cristallisé et de la surface représentant l'état amorphe, la seconde surface étant étendue aux volumes instables. Le point K d'intersection de la ligne critique et de la ligne neutre des volumes a quelques propriétés du point critique, parce que $v' - v''$ et r s'y annulent simultanément. Ce point K serait un véritable point critique, s'il était l'intersection de toutes les lignes neutres relatives aux différentes propriétés de la substance, c'est-à-dire des pro-

Digitized by Google

jections des intersections des nappes de la surface thermodynamique d'une propriété quelconque qui se rapportent à l'état cristallisé et à l'état amorphe.

Une pareille intersection de toutes les lignes neutres en un même point est d'autant plus invraisemblable que chaque surface thermodynamique étant à une nappe pour une propriété scalaire (volume, chaleur spécifique), est à trois nappes pour une propriété vectorielle (indice de réfraction, conductibilités thermique et électrique, viscosité, compressibilité, rigidité, constante diélectrique, perméabilité magnétique). Dans le cas même où toutes ces surfaces se couperaient en un même point, ce point ne serait pas analogue au point critique des phases liquide et gazeuse, car il serait un point stable isolé et, par conséquent, il ne serait accessible, pour la phase amorphe, qu'à travers une région d'instabilité.

11. Comme le pouvoir de cristallisation spontanée et la vitesse de cristallisation sont très faibles pour des températures suffisamment éloignées de la courbe de transformation, une surfusion assez intense peut amener une substance dans l'état amorphe qui, quoique instable, ne se transformera dans l'état correspondant cristallisé et stable qu'avec une extrême lenteur. Une surfusion encore plus grande peut faire de cet état amorphe un état stable, de sorte que la région de l'état cristallisé sera complètement évitée.

D'autre part, par un abaissement de température assez considérable, on peut amener un cristal dans un état où l'état cristallisé sera instable, mais la transformation en état amorphe et stable, la *vitrification* de ce cristal surrefroidi, s'effectuera avec une lenteur encore plus grande que la dévitrification du corps amorphe surchauffé dont il était question plus haut.

Toutes ces circonstances sont déjà des obstacles naturels à la constatation d'un second point de fusion d'une substance, mais la difficulté de cette constatation est beaucoup augmentée par le fait que les courbes de transformation de la plupart des substances étudiées par M. Tammann sont compliquées par l'apparition de plusieurs branches qui se rapportent à différentes modifications allotropiques de la substance étudiée. On voit ainsi, encore une fois, que l'allotropie est probablement une propriété très générale de la matière, contrairement à l'opinion scientifique jadis admise.

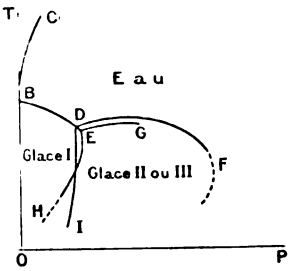
Digitized by Google

12. Tout ce que M. Tammann a établi relativement aux courbes de transformation de l'état amorphe en état cristallisé se rapporte, en toute rigueur, aux courbes de transformation d'une modification allotropique en une autre. Pour ces dernières courbes, M. Tammann a réussi récemment (¹) à réaliser les deux points de transformation à pression constante.

Aux pressions qui surpassent 2400 kilogrammes-poids par centimètre carré et à — 80°, la glace ordinaire, la glace I, comme la désigne M. Tammann, se transforme dans une autre variété cristalline de la glace, la glace II, qui est plus dense que l'eau. D'autre part, aux températures comprises entre — 60° et — 20°, on obtient, à partir de la glace ordinaire, par une grande augmentation de la pression, encore une autre variété, la glace III, également plus dense que l'eau.

Les courbes de transformation de la glace II et de la glace III en glace I sont dirigées en sens inverse, comme on le voit par la *fig.* 3, où ces courbes sont représentées par les lignes EH et DI,

Fig. 3.



et par les données du Tableau II. Ces deux courbes ont des points où $\frac{dT}{dP} = \infty$ et où, par conséquent, $r = 0$, alors que néanmoins le changement de volume qui accompagne ces transformations est considérable, — $0^{cm^3},19$ pour 1^g d'eau, et varie peu le long de ces courbes.

(¹) *Ann. der Phys.*, t. II, p. 1-31; 1900.

Digitized by Google

TABLEAU II.

t.	Pression de transformation de la glace I en glace II.	Pression de transformation de la glace I en glace III.
— 22°		2200
— 24	2230	
— 30		2225
— 34	2252	
— 40	2223	
— 43		2255
— 50	2125	2250
— 60	2055	2236
— 70	2000	2220

Ainsi, à chaque pression comprise entre 2230 et 2252 $\frac{kg}{cm^2}$ pour la glace II, et comprise entre 2200 et 2255 $\frac{kg}{cm^2}$ pour la glace III, correspondent deux températures de transformation de ces modifications en glace ordinaire.

Les autres courbes de la *fig.* 3 sont la courbe des pressions de vapeur, BC, et les courbes de fusion de la glace I, BD, de la glace II, EG, et de la glace III, DF.

Si nous ajoutons que M. Tammann a découvert, chez beaucoup de substances, des variétés cristallines nouvelles qui ne se caractérisent encore que par leurs courbes de transformation, nous avons tout le droit de croire que la statique des solides sous fortes pressions, dont s'est occupé M. Tammann, promet à la Science des découvertes non moins intéressantes et non moins suggestives que leur dynamique dans les conditions où M. Spring l'a explorée.

Digitized by Google

CRISTALLISATION

A TEMPÉRATURE CONSTANTE,

PAR J.-H. VAN'T HOFF,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE BERLIN.

Introduction.

Dans une série de Mémoires qui ont paru ou paraîtront dans les *Comptes rendus de l'Académie de Berlin,* nous avons poursuivi, en collaboration avec MM. Meyerhoffer, Kenrick, Donnan, Saunders, Estreicher, Rosbierski, Williams, Dawson, Chiaraviglio, Wilson, Armstrong et von Euler-Chelpin, l'étude de la cristallisation des solutions salines.

Notre objet principal consistait dans l'étude des conditions de formation des dépôts salins maritimes. Mais nous avons cru devoir élargir notre point de vue et traiter le problème d'une manière assez générale pour que notre travail pût servir de guide dans toute question analogue, quels que fussent la nature particulière et le nombre des composés dissous.

Mais ainsi posé le problème est si étendu qu'il nous a fallu le diviser. Nous nous sommes attaqués en premier lieu aux phénomènes se produisant à température constante. Nous avons choisi $+25^{\circ}$ pour cette température, parce que cette température, inférieure il est vrai à celle qui régnait pendant la formation des dépôts naturels, est facilement réalisable. Il fallait ensuite étudier l'influence de la température : notre but final était d'ailleurs d'éta-

Digitized by Google

blir la marche des phénomènes à une température supérieure à la température de formation des dépôts naturels, afin d'embrasser tout ce qui pouvait être utile dans les applications à la Géologie. Ajoutons encore que l'on trouvera dans cette étude plus d'une vue nouvelle touchant les sels que l'industrie exploite dans les dépôts salins maritimes.

Dans ce qui suit, nous exposerons la première partie de notre travail, c'est-à-dire ce qui concerne la cristallisation à la température de 25°. Cette question est surtout du terrain de la Chimie : elle n'est pas, toutefois, sans intérêt pour le physicien, car le problème des dissolutions rentre dans le domaine commun aux deux sciences.

Pour traiter le sujet dans sa généralité et d'une façon méthodique, nous considérerons des dissolutions de plus en plus complexes, c'est-à-dire renfermant un nombre de plus en plus grand de sel dissous, en laissant de côté, cependant, les dissolutions renfermant un sel unique. A notre point de vue particulier, nous porterons surtout notre attention sur les sels maritimes; d'autant plus qu'il est possible, par un heureux hasard, de représenter clairement dans leur ensemble, par des constructions graphiques, les phénomènes les plus complexes que nous rencontrerons dans ce cas.

Mais, auparavant, il convient de rappeler les quelques notions générales, d'ordre théorique, qui m'ont guidé.

I. — Notions générales.

Étant donnée une solution initiale de composition déterminée, la marche de la cristallisation dépend de la nature des substances qui peuvent se former ainsi que de leur degré de solubilité. On admet généralement que le degré de solubilité détermine l'ordre dans lequel les dépôts se forment et aussi la quantité de ces dépôts. Or, en y regardant de plus près, il est aisé de voir que l'ordre dans lequel se succèdent les dépôts peut être renversé à volonté. Il suffit de diminuer la proportion des éléments peu solubles dans la dissolution primitive. Car la solubilité qui détermine la quantité du dépôt n'est pas la solubilité dans le dissolvant pur, mais cette solubilité souvent fortement modifiée par la présence

Digitized by Google

des autres substances dissoutes. Ce critérium n'est donc pas suffisant : il convient d'en chercher un meilleur, permettant de fixer qualitativement d'abord la marche de la cristallisation et d'établir ensuite des théorèmes susceptibles de fournir aussi une représentation quantitative de ces phénomènes.

A. — Étude qualitative de la cristallisation.

Il suffit, pour établir qualitativement la marche de la cristallisation, d'une considération simple qui s'interprète aisément dans les constructions graphiques. Il faut considérer le phénomène comme inverse du phénomène de l'évaporation. Soit une solution en contact avec les sels A, B, C, ... et saturée par rapport à ces sels, mais contenant encore des composés de nature quelconque. En ajoutant de l'eau et en même temps de nouvelles quantités des sels A, B, C, ..., de manière à les maintenir en excès, on peut toujours obtenir, quel que soit le point de départ, une dissolution qui soit saturée seulement par rapport aux sels A, B, C, ... L'évaporation correspond à une transformation qui fait varier la composition en sens inverse de la transformation que nous venons de décrire. Nous pouvons admettre que la composition de la dissolution varie suivant une fonction linéaire, ce qui simplifiera les calculs sans nuire à l'exactitude du résultat final.

B. — Dissolutions de composition invariable.

Nous avons fixé par ce qui précède l'allure de la cristallisation : il faut maintenant déterminer les points fixes, indépendants des conditions initiales, par lesquels passera l'état de la dissolution. Cela fait, on pourra calculer la quantité de ce sel qui se dépose quand la dissolution est amenée par l'évaporation à l'état que caractérisent ces points fixes.

Les points fixes dont il s'agit sont définis par la condition que le nombre des sels en présence soit égal au nombre nécessaire et suffisant pour obtenir la dissolution considérée. En effet, d'après la *règle des phases,* la composition d'une dissolution est indépendante des masses relatives des composants, si le nombre des phases dépasse d'une unité celui des composants. Or, dans le cas particulier qui nous occupe, l'une des phases est constituée par la disso-

Digitized by Google

lution, une autre par sa vapeur saturante, les phases restantes par les sels non dissous : les composants sont l'eau et les composés salins nécessaires et suffisants; d'où résulte la proposition énoncée.

Ce principe posé, il faut, parmi les combinaisons possibles, caractériser celles qui se forment réellement. Ce sont les expériences de cristallisation directe, ainsi que la théorie électrolytique des dissolutions diluées qui peuvent nous renseigner à cet égard. La théorie nous apprend, en effet, que la saturation relative à un sel donné est caractérisée par une valeur constante du produit des nombres des ions en dissolution; ce produit est déterminé par la solubilité du sel.

II. — Marche des expériences.

La partie expérimentale de ces recherches consiste dans des déterminations de solubilité. Ces déterminations sont aisées quand les dissolutions ne renferment qu'un ou deux sels. Mais, dans les cas plus compliqués que nous avons à considérer, ces mesures se heurtent à plusieurs difficultés, ce qui nécessite des expériences de contrôle. L'étude de la pression de vapeur et de la cristallisation directe est précieuse à cet égard. Sans entrer dans ces détails, nous nous bornerons à décrire la détermination de la solubilité.

La dissolution est contenue dans une éprouvette cylindrique plongée dans un thermostat d'Oswald; elle est en contact avec un excès des sels dont on veut la saturer et est agitée au moyen d'un agitateur hélicoïdal. Quand on juge la saturation obtenue, on prélève un échantillon de la dissolution, dans une pipette de Landolt, en la filtrant sur un tampon de coton. Ce qui importe surtout, c'est d'être assuré que la saturation est réellement obtenue; car le dosage indispensable du chlore, de l'acide sulfurique, de la potasse, de la soude, de la magnésie, de la chaux est une opération laborieuse. Aussi s'épargne-t-on beaucoup de peine et de perte de temps en préparant tout d'abord une dissolution à peu près saturée et de composition connue. On maintient cette dissolution en contact avec des masses connues des sels en excès, tout en agitant. A des intervalles de temps égaux et connus, on détermine la masse spécifique de la dissolution ou sa teneur en chlore. Quand

Digitized by Google

l'état stationnaire est atteint, on ajoute une nouvelle quantité connue de sels, et l'on répète les expériences de contrôle. Finalement, on doit vérifier par une analyse qu'aucun des sels n'a disparu en totalité. Cette dernière vérification conduit souvent à de graves désillusions; car la composition du liquide est fréquemment altérée par des transformations entre les sels solides tout à fait inattendues, quoique calculables. Ajoutons que, dans certains cas, l'équilibre s'établit avec une lenteur extrême, et qu'il se forme souvent aussi des composés nouveaux. Toutes ces circonstances créent de nombreuses difficultés à vaincre, difficultés hors de proportion avec les résultats assez simples qu'on déduit de ces déterminations.

III. — Résultats.

Pour procéder du simple au compliqué, nous traiterons successivement les cas suivants :

A. Deux composés, sels de même base ou de même acide;

B. Trois composés, sulfates et chlorures de potassium et de magnésium;

C. Quatre composés, soude ajoutée aux précédents en se bornant à considérer la saturation par rapport au chlorure de sodium;

D. Cinq composés, chaux en plus des précédents; dissolutions salines maritimes.

A. — Deux composés, sels de même acide ou de même base.

D'après ce qui précède, les dissolutions renfermant deux sels de même base ou de même acide auront une composition indépendante des masses relatives des sels en excès. La *fig.* 1 reproduit un diagramme relatif aux dissolutions des chlorures de sodium et de potassium, qui permet de se faire une idée de la marche de la cristallisation.

En représentant la concentration par le nombre de molécules de sel contenues dans 1000 molécules d'eau, ce diagramme donne les chiffres suivants :

Saturation relative à	KCl.	NaCl.
A. NaCl	111	0
B. KCl	0	88
C. NaCl et KCl	89	39

Digitized by Google

La marche de la cristallisation s'en déduit d'après le principe énoncé plus haut. Quand on évapore une dissolution de concentration c, non saturée par conséquent, sa composition s'écarte de plus en plus de celle de l'eau pure (point O); à partir du point c, il se dépose du chlorure de potassium. Puis la composition s'éloigne de celle qui correspond à une dissolution de chlorure de potassium seul (point B), devient celle qui répond au point C, à

Fig. 1.

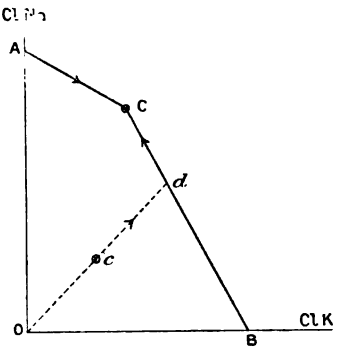
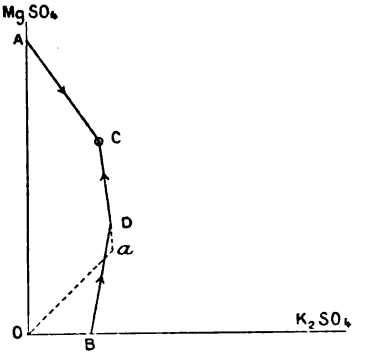


Fig. 2.



partir duquel les deux chlorures se déposent simultanément jusqu'à l'évaporation complète. Les deux flèches dirigées vers C figurent ainsi l'ensemble du phénomène.

Les conditions se compliquent si les deux sels sont susceptibles de réagir l'un sur l'autre, en donnant un composé nouveau, sel double ou hydrate inférieur. Prenons, par exemple, du sulfate de potassium et du sulfate de magnésium, qui donnent par leur combinaison la schœnite $MgK^2(SO^4)^2, 6H^2O$.

La diagramme de la *fig.* 2 nous fournit les données suffisantes pour l'étude de ce cas.

Saturation relative à	$MgSO^4$.	K^2SO^4.
A. $MgSO^4, 7H^2O$.....	58	0
B. K^2SO^4.....	0	12
C. $MgSO^4, 7H^2O$ et schœnite.	38	14
D. K^2SO^4 et schœnite.....	22	16

La marche de la cristallisation est indiquée par les flèches, di-

Digitized by Google

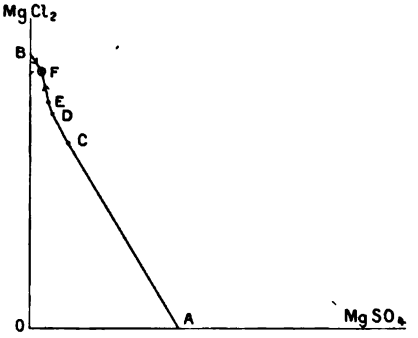
rigées de A vers AC et de B vers BD. Sur la ligne CD, le mouvement se produit en sens opposé, à partir du point virtuel *a*, qui représente une dissolution saturée relativement à la schœnite seule. Or, comme on le voit sur la figure, cette dissolution est sursaturée par rapport au sulfate de potassium, ce qui n'empêche pas d'en faire usage dans la construction. Remarquons encore que le point C est le point limite que toute dissolution atteint enfin en donnant un mélange de schœnite et de sulfate de magnésium.

Considérons enfin le cas où l'un des deux sels, en solution concentrée, est susceptible de déshydrater l'autre, ce qui se présente, par exemple, avec le chlorure et le sulfate de magnésium. Le sulfate renfermant d'abord 7 molécules d'eau se transforme successivement en sel à 6, à 5 et en sel à 4 molécules d'eau (*fig.* 3).

Saturation relative à :	$MgSO^4$.	$MgCl^2$.
A. $MgSO^4,7H^2O$	58	0
B. $MgCl^2,6H^2O$	0	108
C. $MgSO^4,7H^2O$ et $MgSO^4,6H^2O$	15	73
D. $MgSO^4,6H^2O$ et $MgSO^4,5H^2O$	9	84,5
E. $MgSO^4,5H^2O$ et $MgSO^4,4H^2O$	7,5	84,5
F. $MgSO^4,4H^2O$ et $MgCl^2,6H^2O$	5,5	101,5

Suivant notre principe, le point F correspond à l'évaporation

Fig. 3.



complète, laissant le mélange de chlorure de magnésium et de sulfate à 4 molécules d'eau.

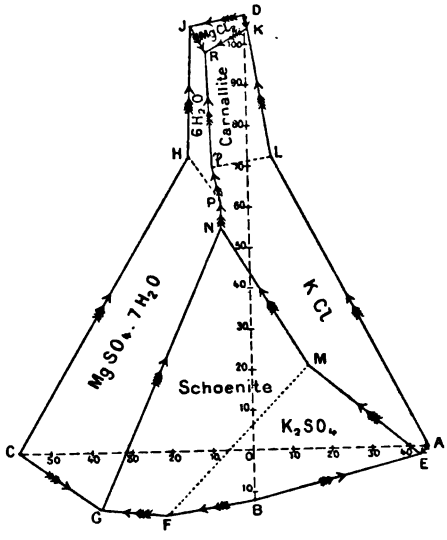
Digitized by Google

B. — Présence de trois composés : sulfates et chlorures de potassium et de magnésium.

J'avais étudié ce cas en collaboration avec M. Lœwenherz, mais sans tenir compte des hydrates de sulfate de magnésium alors inconnus (à savoir les hydrates à 5 et 4 molécules d'eau) et de la formation de la léonite $(SO^4)^2Mg, K^2, 4H^2O$. En effet, d'après les travaux de M. van der Heide, il n'y avait pas lieu de prévoir cette formation à 25° et ce composé ne se forme pas, en général, dans ces conditions, à moins qu'on ne l'y ait introduit. Toutefois, nous devrons compléter ultérieurement nos recherches sur ce point.

La *fig.* 4 permet de se faire une idée des résultats obtenus et de la marche de la cristallisation qu'on peut réaliser à 25° en opérant

Fig. 4.



sur une dissolution quelconque renfermant les sulfates et les chlorures de magnésium et de potassium.

En apparence nous avons affaire à quatre composés salins ; mais il est facile de voir qu'on peut toujours les réduire à trois : car trois analyses suffisent pour connaître la composition de la disso-

Digitized by Google

lution, à savoir un dosage du chlore, un dosage de l'acide sulfurique et un dosage de la magnésie. Il faut donc maintenant faire un diagramme dans l'espace, rapporté à trois axes rectangulaires. Le choix de ces axes n'est pas indifférent, si l'on veut obtenir une vue nette de l'ensemble des phénomènes. Nous avons pris d'abord deux axes rectangulaires AC et BD situés dans un plan horizontal. Les nombres de molécules de KCl, K^2SO^4, $MgSO^4$, $MgCl^2$ sont portés respectivement sur OA, OB, OC et OD, en prenant comme unités les quantités équivalentes (K^2Cl^2 pour le chlorure de potassium). Enfin, sur un troisième axe perpendiculaire en O aux deux autres, on porte le nombre total des molécules dissoutes.

La *fig.* 4 reproduit une projection horizontale de ce diagramme, projection qui possède à peu près les mêmes avantages que le diagramme lui-même.

Les données numériques sont les suivantes :

Saturation relative à :	K^2Cl^2.	K^2SO^4.	$MgSO^4$.	$MgCl^2$.
A. KCl	44	»	»	»
B. SO^4K^2	»	12	»	»
C. $MgSO^4,7H^2O$	»	»	58	»
D. $MgCl^2,6H^2O$	»	»	»	108
. KCl et K^2SO^4	42	1,5	»	»
F. K^2SO^4 et schœnite	»	16	22	»
G. $MgSO^4,7H^2O$ et schœnite	»	14	38	»
H. $MgSO^4,7H^2O$ et $MgSO^4,6H^2O$	»	»	15	73
I. $MgCl^2,6H^2O$ et $MgSO^4,6H^2O$	»	»	14	104
K. $MgCl^2,6H^2O$ et carnallite	1	»	»	105
L. KCl et carnallite	5,5	»	»	74,5
. KCl, SO^4K^2, schœnite	25	»	11	21
N. KCl, $MgSO^4,7H^2O$, schœnite	9	»	16	55
P. KCl, $MgSO^4,7H^2O$, $MgSO^4,6H^3O$	8	»	15	62
Q. KCl, carnallite, $MgSO^4,6H^2O$	4,5	»	13,5	70
R. $MgCl^2,6H^2O$, carnallite, $MgSO^4,6H^2O$	2	»	12	99

Comme en le voit, la *fig.* 4 comprend toutes les combinaisons deux à deux citées plus haut, dans les lignes AEB, BFGC, CHJD et DKLA, mais de plus nous avons maintenant pour chaque sel son domaine de saturation, soit :

Digitized by Google

1. KCl..... AEMNPQL
2. K^2SO^4. ..... EMFB
3. Schœnite ..... FMNG
4. $MgSO^4, 7H^2O$..... GNPHC
5. $MgSO^4, 6H^2O$..... HJRQP
6. $MgCl^2, 6H^2O$..... JRKD
7. Carnallite..... KRQL

La figure représente encore la marche qualitative et la marche quantitative de la cristallisation.

En effet, appliquons toujours notre principe fondamental. Les quatre points E, G, J et K sont les limites des régions correspondant à la présence de deux sels : ce sont les points de départ des courbes qui figurent la variation de composition de la dissolution pendant l'évaporation. Ces courbes EMNPQR, GNPQR, IR, KR aboutissent toutes au point R. Ce point R représente l'état de la dissolution finale, déposant par évaporation le chlorure de magnésium, la carnallite et le sulfate de magnésium à 6 molécules d'eau.

Considérons, par exemple, une dissolution non saturée quelconque : le point représentatif s'éloignera du point O, puis pénétrera dans une des régions que détermine la construction graphique et qu'on trouve immédiatement sur le diagramme : ce sera celle du sulfate de potassium. Ce sel se séparera : le point représentatif se déplacera vers la région opposée à B, qui correspond à la saturation par le sulfate de potassium. Si l'on rencontre la ligne FM, on la traversera; la schœnite se déposera et c'est elle maintenant qui déterminera la direction ultérieure du déplacement. Si l'on tombe sur EM, on suivra cette courbe jusqu'en R, et tout ce qui se passera ensuite est prévu.

Dans ce cas, nous avons vérifié l'exactitude de ces prévisions, en pesant directement les dépôts obtenus par l'évaporation.

C. — Quatre composés : sulfate et chlorure de potassium en présence du chlorure de sodium en excès.

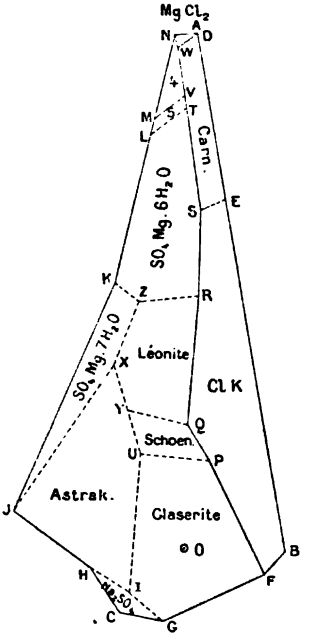
Quand il y a plus de trois composés en présence, la représentation graphique devient impossible, puisqu'on ne dispose que de trois dimensions. D'autre part, le problème devient tellement compliqué, dans ce cas, qu'il est à peu près impossible de le

Digitized by Google

traiter sans le secours des constructions graphiques. Aussi nous sommes-nous bornés à envisager la saturation par rapport au sel marin, circonstance qui est réalisée dans toutes les formations marines. Le problème n'est alors guère plus compliqué que le précédent.

La *fig.* 5 est la projection horizontale d'un diagramme construit dans le système d'axes défini dans le paragraphe précédent.

Fig. 5.



L'axe OA se rapporte au chlorure de magnésium, OB au chlorure de potassium, et dans la somme des molécules on ne tient pas compte du sodium. Par suite, le point O représente la dissolution saturée de chlorure de sodium : le point C, situé dans le plan horizontal, représente la dissolution saturée de chlorure et de sulfate de sodium : le point B et le point A sont les projections des points qui figurent les dissolutions saturées de chlorure de sodium et de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium.

Digitized by Google

Ici encore chaque sel a son domaine de saturation (le chlorure de sodium étant toujours supposé en excès).

1.	Sylvine (KCl)	BFPQRSE
2.	Glasérite $K^3Na(SO^4)^2$	FPUIG
3.	Schœnite	PQYU
4.	$SO^4Mg, 4H^2O$	MVWN
5.	$SO^4Mg, 5H^2O$	LTVM
6.	$SO^4Mg, 6H^2O$	KZRSTL
7.	Reichardtite $SO^4Mg, 7H^2O$	JXZK
8.	Léonite	QRZXY
9.	Thénardite Na^2SO^4	CGIH
10.	Astrakhanite $(SO^4)^2MgNa^2, 4H^2O$	HJXYUI
11.	Bischoffite $MgCl^2, 6H^2O$	ADWN
12.	Carnallite	SEDWVT

En toute rigueur, il faudrait introduire encore un composé, intermédiaire entre le sulfate de magnésium à 4 molécules d'eau et la kiesérite, sulfate de magnésium à 1 molécule d'eau. Mais son domaine à 25° est si restreint qu'on peut le négliger.

Nous ne donnons pas la liste des solubilités, car nous avons là encore quelques points à vérifier; nous remarquerons seulement que la marche de la cristallisation se présente de nouveau sous une forme très simple.

Entre chaque système des points A, B et C qui correspondent à la saturation pour deux sels, se trouve un point limite (D, F, N) où aboutit toute dissolution de concentration intermédiaire.

Ces trois points seront encore l'origine des courbes que suivra la cristallisation, au moins pour la plus grande part, et qu'en dernière ligne elle suivra exclusivement. Ce sont les courbes DW, NW et FPQRSTVW qui toutes trois aboutissent au point W. Ce point W correspond à l'évaporation complète provoquant le dépôt du sel marin, de la carnallite et du sulfate de magnésium à 4 molécules d'eau (ou plutôt de l'hydrate intermédiaire entre celui-ci et la kiesérite).

D. — Cinq composés : les précédents plus la chaux. Solutions salines maritimes.

Pour terminer notre étude de la cristallisation à 25°, il faut ajouter aux dissolutions considérées jusqu'ici la chaux, qui se

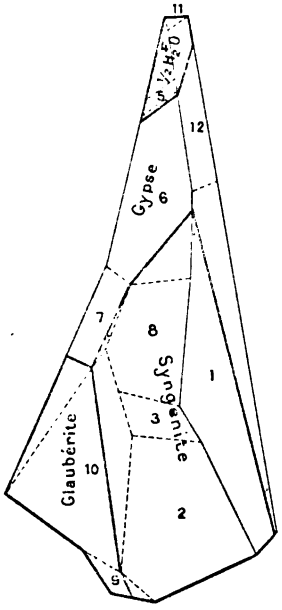
Digitized by Google

trouve toujours dans les eaux marines. L'introduction de la chaux ne complique pas beaucoup le problème, grâce à cette circonstance qu'en présence des sulfates, les sels de chaux n'ont qu'une solubilité très faible. En gros, les résultats précédemment obtenus subsistent. La seule question nouvelle est de savoir sous quelle forme la chaux se dépose d'une dissolution donnée. D'après mes recherches, il faut tenir compte des quatre formes suivantes :

1. Le gypse $CaSO^4, 2H^2O$.
2. Le semihydrate $CaSO^4, \frac{1}{2}H^2O$ (intermédiaire entre le gypse et l'anhydrite).
3. La glaubérite $CaNa^2(SO^4)^2$.
4. La syngénite $CaK^2(SO^4)^2, H^2O$.

Le diagramme de la *fig.* 6 représente alors tout le phénomène.

Fig. 6.



Il ne diffère du diagramme *fig.* 5 que par les traits doubles qui figurent le domaine de saturation des divers composés calciques. La marche de la cristallisation reste la même et l'on peut voir, en

Digitized by Google

outre, quel sera celui des quatre sels de chaux qui accompagnera les différents dépôts.

Ainsi dans les dépôts maritimes, on rencontrera les combinaisons suivantes :

1. Le gypse $CaSO^4, 2H^2O$ accompagnera :
   a. La carnallite; *b* la sylvine; *c* le sulfate de magnésium.
2. Le semihydrate $CaSO^4, \frac{1}{2}H^2O$ accompagnera :
   a. La carnallite; *b* la bischoffite; *c* le sulfate de magnésium.
3. La glaubérite $CaNa^2(SO^4)^2$ accompagnera :
   a. L'astrakhanite; *b* la thénardite; *c* le sulfate de magnésium.
4. La syngénite $CaK^2(SO^4)^2, H^2O$ accompagnera :
   a. L'astrakhanite; *b* la léonite; *c* la schœnite; *d* la glaserite; *e* la sylvine; *f* le sulfate de magnésium.

Digitized by Google

LA

RIGIDITÉ DES LIQUIDES,

PAR TH. SCHWEDOFF,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ D'ODESSA, RECTEUR DE L'UNIVERSITÉ.

L'ensemble des propriétés physiques de la matière obligeait depuis longtemps les physiciens à réduire l'intervalle qui sépare l'état solide de l'état liquide. La partie principale de cette tâche a été accomplie par les expériences de Tresca et surtout par les importants travaux de M. Spring. Grâce aux recherches de ces savants, on sait que les solides, lorsqu'ils sont placés dans les conditions convenables de la pression et du temps, s'écoulent à travers les orifices, transmettent les pressions dans tous les sens, diffusent et se dissolvent l'un dans l'autre, se combinent chimiquement entre eux, et, en général, se comportent comme des liquides véritables.

Pour réduire encore plus l'intervalle entre les deux états des corps, il restait à démontrer que les liquides aussi, malgré l'extrême mobilité de leurs particules, recèlent les vestiges de la propriété qui caractérise le mieux les solides et qui se nomme la *rigidité*.

La première tentative dans cette direction est due à Maxwell [1]. On sait que les corps transparents rigides, tels que le verre, par exemple, déformés par un effort, acquièrent les propriétés polarisantes d'un spath. Il était à présumer que les liquides pussent

[1] MAXWELL, *Ann. de Pogg.*, t. I; 1874.

Digitized by Google

révéler les traces des mêmes propriétés s'ils sont tant soit peu rigides.

Voici la méthode dont s'est servi Maxwell :

Une couche du liquide à étudier est enfermée entre deux parois cylindriques, centrées sur le même axe. La paroi intérieure peut être mise en rotation, ce qui imprime au liquide une déformation permanente de cisaillement. Un rayon de lumière polarisée traverse la couche dans sa longueur, parallèlement à l'axe de rotation. Ce rayon est mis à l'extinction par un nicol, avant la rotation. On constate que la lumière reparaît dès que le liquide entre en déformation permanente.

Des expériences analogues ont été répétées par Kundt (1) et par M. de Metz (2) avec le même succès. On s'attendait à ce que la propriété de polariser la lumière dépendît de la viscosité du liquide, la viscosité étant considérée comme une propriété qui rapproche les liquides des solides. Mais l'expérience n'a pas confirmé cette prévision. Le baume de Canada, la solution de gélatine, l'huile de ricin ou d'olive possèdent au plus haut degré la propriété de polariser la lumière pendant la déformation; tandis que la glycérine, le sirop de sucre, la solution de gomme arabique en sont parfaitement privés, quoique leur viscosité puisse être 400 fois plus grande que celle des liquides qui précèdent.

A vrai dire, ce que nous révèle cette expérience optique, c'est plutôt l'élasticité de l'éther lumineux, enfermé entre les molécules des liquides. Quant à la matière pondérable, le seul moyen pour en mettre en évidence la rigidité, c'est d'examiner, par les procédés mécaniques, la réaction dont est capable un corps matériel soumis à une déformation. C'est pour cette raison que je me suis adressé à la balance de torsion (3) pour essayer les liquides au point de vue de leur rigidité.

Un vase cylindrique en verre, chargé de grenaille, est suspendu à un fil d'acier à l'intérieur d'un autre vase. L'espace annulaire entre les deux parois est rempli du liquide à étudier. Quand on imprime une torsion δ au fil, en agissant sur son extrémité supé-

---

(1) Kundt, *Wied. Ann.*, t. XIII, p. 110; 1881.
(2) De Metz, *Ibid.*, t. XXXV, p. 497; 1888.
(3) Schwedoff, *Journal de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 341; 1889.

Digitized by Google

rieure, le cylindre suspendu au fil éprouve un déplacement angulaire et imprime au liquide une torsion ω. Si le liquide est privé de toute trace de rigidité, c'est son frottement seul qui réagira contre l'élasticité du fil, et la rotation du cylindre intérieur deviendra de plus en plus lente, tant que le fil sera tordu, c'est-à-dire tant que l'angle ω ne deviendra pas égal à δ. D'ailleurs, on peut arrêter la déformation du liquide à tout instant, en détordant complètement le fil.

En revanche, si le liquide est rigide, c'est-à-dire s'il est capable de réagir contre l'effort à l'état statique, tout en conservant sa figure déformée, il doit arriver un moment où la réaction du liquide tordu fera équilibre au couple de torsion du fil. Cette fois, le vase intérieur doit rester en repos, malgré la force élastique du fil, et si l'on détord celui-ci complètement, ce sera le liquide qui tendra à se détordre, à reprendre sa figure primitive, comme un ressort, et entraînera après lui le cylindre, en tordant le fil en sens inverse.

L'expérience nous montre que c'est justement ce dernier cas que nous offre la solution de gélatine, quelque grande que soit sa dilution. Par contre, la glycérine et le sirop de sucre, que j'ai étudiés aussi, ne réagissent contre l'effort que par leur frottement, et n'arrivent au repos qu'au moment où la torsion du fil n'existe plus.

La théorie de la méthode, que je viens d'indiquer, nous conduit à la relation suivante :

$$E = a\frac{\delta}{\omega},$$

où δ et ω représentent respectivement les angles de torsion du fil et du liquide au moment de l'équilibre; a est une constante qui dépend des dimensions de l'appareil; E est le module de rigidité du liquide en question.

Pour mesurer les deux angles simultanément, je me suis servi du dispositif suivant :

Deux miroirs, dont l'un est solidaire du cylindre intérieur et l'autre du bout supérieur du fil de torsion, réfléchissent séparément les rayons partant d'une échelle divisée. Les deux rayons réfléchis sont reçus dans une lunette, où ils forment deux images superposées l'une à l'autre et au réticule de la lunette.

Digitized by Google

Voici les résultats auxquels je suis arrivé pour une solution de gélatine qui contenait 5^g de cette matière sur 1^{lit} d'eau, et à une température qui variait entre 18° et 20° C. :

1° Le module E de rigidité du liquide est égal à 0,535 dyne par centimètre carré. Cela veut dire que la rigidité de ce liquide est 1 trillion 840 billions de fois plus faible que celle de l'acier.

2° L'élasticité du liquide est parfaite si la déformation ne dépasse pas une certaine *limite* λ et ne dure qu'un moment.

3° Si la déformation réelle ou effective ε dépasse la limite λ et dure un certain temps, le liquide ne revient plus à sa figure primitive, quand on supprime l'effort. Dans ce cas il reste une déformation *résiduelle* ρ.

4° Le ressort F du liquide, ou sa réaction contre l'effort, est proportionnel non pas à la déformation effective ε, mais bien à la différence $\varepsilon - \rho$, que nous appellerons *déformation active* α. Donc, on a

$$(1) \qquad \alpha = \varepsilon - \rho; \qquad F = E\alpha = E(\varepsilon - \rho).$$

5° Si l'on maintient ε constante, ρ augmente avec le temps, avec une vitesse qui est proportionnelle à l'excès de α sur λ. On a

$$(2) \qquad \frac{d\rho}{dt} = \beta(\alpha - \lambda),$$

où β est le coefficient de proportionnalité qui désigne la vitesse d'augmentation de ρ, quand la différence $(\alpha - \lambda)$ est égale à l'unité. C'est la vitesse de *relaxation*.

6° Puisque ρ augmente avec le temps, F doit diminuer, selon l'équation (1). C'est le phénomène de relaxation ou d'affaiblissement du ressort.

Ainsi, l'expérience nous montre qu'aux limites extrêmes de la cohésion se retrouvent les mêmes phénomènes qui accompagnent la déformation d'un corps solide, d'un ressort d'acier, par exemple.

En traitant ces résultats par l'analyse mathématique, on arrive à l'équation

$$(3) \qquad \rho = (\varepsilon - \lambda)(1 - e^{-\beta t}),$$

Digitized by Google

où e est la base des logarithmes népériens, t la durée de la déformation effective ε; ρ, λ, β ont la signification indiquée plus haut.

Les formules (1) et (3) nous montrent qu'avec le temps le ressort du liquide déformé tend asymptotiquement vers la valeur limite $F = \varepsilon\lambda$, c'est-à-dire vers la valeur qu'il aurait eue à la limite de l'élasticité parfaite. Nous désignerons cette valeur limite du ressort par f.

Nous retrouvons ici le fait connu pour les ressorts d'acier : on ne gagne rien en énergie potentielle d'un ressort en le forçant au delà de sa limite d'élasticité. A la longue, cette énergie tombera à sa valeur limite. Le reste se traduira en travail perdu ou en chaleur.

La connaissance des relations qui existent entre l'effort, la déformation et le temps nous permet d'aborder une autre question, posée aussi par Maxwell, la question du rapport entre le frottement intérieur d'un liquide et sa rigidité.

Imaginons un cube liquide et admettons qu'il éprouve une déformation effective ou réelle $d\varepsilon$. Soient dt la durée de cette déformation et v la vitesse, que nous supposerons constante. Pendant le même temps dt, il se produira une déformation résiduelle $d\rho$. Le ressort du liquide, qui est égal à l'effort dF, doit être proportionnel à la différence $d\varepsilon - d\rho$, ou bien à la déformation active $d\alpha$, selon l'équation (1). En désignant par E le module de rigidité, on a

$$dF = E\,d\alpha = E(d\varepsilon - d\rho). \tag{4}$$

En vertu des équations (1), (2) et (3), on a

$$d\rho = \beta(\alpha - \lambda)dt, \qquad E\alpha = F; \qquad E\lambda = f.$$

On a, en outre,

$$dt = \frac{d\varepsilon}{v}.$$

En substituant toutes ces expressions dans (4) et en intégrant, on obtient

$$\varepsilon = -\frac{v}{\beta}\log\left(E + f\frac{\beta}{v} - F\frac{v}{\beta}\right) + \text{const.} \tag{5}$$

Digitized by Google

La constante d'intégration est déterminée par la condition

$$\text{pour } \varepsilon = 0, \quad \text{on a} \quad F = 0.$$

Par conséquent, l'équation (5) devient

$$F = \frac{v}{\beta}\left(E + \frac{\beta}{v} f\right)\left(1 - e^{-\frac{\beta}{v}\varepsilon}\right).$$

Supposons maintenant que la déformation du liquide soit entretenue continuellement, comme c'est le cas dans les expériences sur le frottement des liquides. Alors ε tend vers l'infini, et l'équation devient

$$F = \frac{v}{\beta}\left(E + \frac{\beta}{v} f\right),$$

d'où l'on tire définitivement

$$\frac{F}{v} = \frac{E}{\beta} + \frac{f}{v}.$$

Or le quotient $\frac{F}{v}$, de l'effort par la vitesse, n'est autre chose que le coefficient du frottement intérieur η. Donc, on a

$$(6) \qquad \frac{F}{v} = \eta,$$

$$\eta = \frac{E}{\beta} + \frac{f}{v}.$$

L'analyse de cette formule nous conduit aux conséquences suivantes :

1° La viscosité d'un liquide dépend du module E de sa rigidité, de la limite f de son ressort, de la vitesse β de sa relaxation et enfin de la vitesse v de sa déformation.

2° La viscosité d'un liquide ne reste pas constante : elle peut varier avec la vitesse de sa déformation.

3° La variation de la viscosité est d'autant plus sensible que la limite de l'élasticité est plus considérable. La viscosité ne reste constante que pour les liquides qui n'offrent pas de traces d'élasticité par cisaillement.

4° Même quand $f = 0$ et quand la rigidité E est inaccessible à la mesure directe, le liquide peut être très visqueux, si la vitesse de relaxation est très petite.

5° Par contre, un liquide peut présenter une grande fluidité,

Digitized by Google

tout en ayant un module de rigidité mesurable; cela se produit lorsque la vitesse de relaxation est très grande.

La conséquence, déduite de notre théorie, montrant que le coefficient du frottement intérieur peut dépendre de la vitesse de déformation, est assez inattendue pour exiger une preuve expérimentale. Dans ce but, j'ai mesuré le coefficient de frottement pour la glycérine, dont la limite d'élasticité rigide est nulle, et pour la solution de gélatine, dont la limite f est appréciable. Il s'est révélé, qu'en effet, le coefficient η ne varie pas, pour la glycérine, de $\frac{1}{400}$, même quand la vitesse v varie dans le rapport de 260 à 1. Par contre, la solution de gélatine présente cette particularité que sa viscosité peut devenir six fois plus grande quand la vitesse v tombe à $\frac{1}{10}$ de sa valeur primitive.

Il s'ensuit que l'étude du coefficient de frottement aux différentes vitesses de déformation nous offre encore un moyen pour déceler les traces de la rigidité dans les liquides.

Pour compléter mon Rapport sur ce chapitre de la Physique, je m'arrêterai encore sur un phénomène optique observé par Kundt, au cours de ses expériences sur la rigidité des liquides.

On sait qu'un cube de verre, déformé par cisaillement, décompose la lumière naturelle en deux faisceaux, polarisés à angle droit, et dont les plans de polarisation sont inclinés de 45° sur le plan de cisaillement, ou bien par rapport à la normale N à ce plan. Ce fait est conforme à la théorie de l'élasticité des corps solides, d'après laquelle l'axe de la tension maxima doit former avec la normale N un angle déterminé que nous désignerons par ψ et qui est égal à 45° dans les solides.

Les expériences de Kundt ont justifié cette conséquence aussi pour certains liquides, comme l'huile d'olive, le baume de Canada, etc.

Mais d'autres liquides présentent cette particularité, que l'angle ψ y diffère considérablement de 45°. Par exemple, pour le collodion $\psi = 65°$. Il s'ensuit que, ou bien les plans de polarisation ne coïncident pas toujours avec les axes de la déformation élastique, ce qui serait en contradiction avec nos connaissances sur le mécanisme de la double réfraction, ou bien il existe des cas non prévus par la théorie et pour lesquels l'angle ψ dépasse 45°.

Digitized by Google

J'ai montré [1] que c'est justement ce dernier cas que nous présentent les liquides rigides.

En effet, la théorie actuelle de l'élasticité n'a en vue que les corps solides parfaitement élastiques, dont la limite de ténacité est extrêmement petite, et dont la déformation résiduelle est nulle.

Pour cette raison, la théorie suppose que les déformations des corps restent infiniment petites et que l'effort est proportionnel à la déformation que le corps avait éprouvée. Par contre, les limites de ténacité des liquides sont énormes, c'est-à-dire qu'une déformation même infinie ne les casse pas; en outre, le ressort du liquide déformé s'affaiblit rapidement et est proportionnel à la différence $\varepsilon - \rho$, c'est-à-dire à la déformation active α, laquelle peut être très considérable. Si l'on écarte, pour les liquides, les restrictions introduites dans la théorie des solides, on arrive au résultat que l'angle ψ, formé par l'axe de tension *maximum* avec la normale au plan de cisaillement, est déterminé par l'équation

$$\text{tang}\, 2\psi = -\frac{2}{\alpha}, \tag{7}$$

où α est la déformation active du liquide. Il en résulte que ψ n'est égal à 45° que pour $\alpha = 0$, ce qui a lieu approximativement dans les corps solides.

On tire de l'équation (7)

$$\alpha = -\frac{2}{\text{tang}\, 2\psi}. \tag{8}$$

En vertu des équations (1), (6) et (8), on a

$$\eta\nu = F = E\alpha = -\frac{2E}{\text{tang}\, 2\psi},$$

d'où l'on tire définitivement

$$E = -\frac{1}{2}\eta\nu\, \text{tang}\, 2\psi. \tag{9}$$

Les quantités η, ν, ψ sont accessibles aux mesures directes. Donc, la formule (9) nous offre encore un moyen de déterminer

---

[1] Schwedoff, *Journal de Physique*, 3e série, t. I, p. 49; 1892.

Digitized by Google

la rigidité des liquides. Par exemple, les expériences de Kundt sur le collodion nous fournissent les données suivantes :

$$\psi = 65^\circ, \qquad \operatorname{tang}\psi = 1,68, \qquad \eta = 0,36.$$

Quant à la vitesse de cisaillement v, on peut présumer, d'après les conditions de l'expérience, qu'elle était égale à 2500.

En substituant ces nombres dans (9), on a

$$E = 542 \text{ dynes par centimètre carré.}$$

Cela veut dire que le collodion qui a servi aux expériences de Kundt était 200 millions de fois moins rigide que l'acier.

Digitized by Google

SUR LES

PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES,

PAR G. VAN DER MENSBRUGGHE,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GAND.

Propriétés d'un liquide isolé.

Parfaite élasticité des liquides. — Les liquides sont très peu compressibles, comme l'ont démontré les expériences des académiciens de Florence, celles de Canton, de Perkins, d'Œrsted, de Despretz, de Colladon et Sturm, de Regnault, etc.; mais quel que soit le degré de compression, ils reprennent leur volume primitif dès que l'excès de pression est annulé; les liquides jouissent donc d'une élasticité parfaite. Nous pouvons conclure de là que, dans le cas de l'équilibre au sein d'une masse liquide, la force de compression, qui tend à rapprocher les molécules, est égale à la force élastique développée entre elles; en outre, ces deux forces sont les mêmes dans toutes les directions autour d'un point idéal situé entre deux molécules quelconques.

On ne peut les regarder comme incompressibles en pratique. — La compressibilité si faible des liquides permet-elle de les regarder comme incompressibles en pratique? On l'a cru, et on le croit encore généralement aujourd'hui. Et pourtant cette hypothèse conduit : 1° à la nécessité de négliger toutes les réactions dues à l'élasticité, et développées par les divers degrés de compression; ces réactions peuvent parfois donner lieu à des effets mécaniques considérables; 2° à l'impossibilité de rien connaître quant à la constitution des liquides. Celle-ci est-elle la même à différentes profondeurs et à la surface? Dans l'incertitude à cet égard, plusieurs savants (parmi lesquels Laplace et Gauss) ont

Digitized by Google

supposé une constitution identique partout; d'autres, comme le physicien allemand Hagen, ont admis une couche superficielle plus dense qu'à l'intérieur; pour d'autres encore, par exemple pour Poisson, la densité du liquide est moindre à la surface qu'au sein de la masse.

Dans les pages suivantes, nous nous proposons d'examiner successivement les preuves et conséquences de l'élasticité des liquides développée soit par compression, soit par traction, les propriétés de la couche de contact d'un solide et d'un liquide, les propriétés de la surface commune à deux liquides soumis à leur affinité mutuelle, une théorie nouvelle de l'étalement des liquides, la formation spontanée des émulsions, et enfin quelques phénomènes produits par l'écoulement d'un liquide dans un autre.

Preuves de la grande élasticité des liquides par compression. — On peut se demander d'abord si, pour produire des effets mécaniques, l'élasticité d'un liquide doit être développée par des efforts énormes. Le contraire est prouvé par de nombreuses expériences : citons, par exemple, une goutte d'eau qui tombe sur une pierre ou même dans l'eau; un corps solide qui vient frapper un liquide; une bulle de savon très mince qui éclate avec une sorte d'explosion; une éprouvette remplie d'eau qui, tombant de 15^{cm} à 20^{cm} seulement de hauteur sur un corps élastique, provoque la projection d'une file de globules liquides. Voici un fait que nous avons observé nous-même en 1897 : un jet d'eau ascendant, lancé par un orifice de 1^{mm} de diamètre sous une pression de 38^{cm}, à une hauteur de 27^{cm}, projette latéralement des gouttelettes de plus en plus nombreuses jusqu'à se convertir en une gerbe de sphérules retombant autour de l'orifice. Mais si l'air est graduellement raréfié autour de l'appareil placé dans un grand cylindre approprié, le jet *conserve la même hauteur* et ne montre plus de projection latérale de gouttelettes; c'est que la compression de l'eau, produite d'abord par l'action combinée de la pesanteur, de la tension superficielle et de la pression atmosphérique, est devenue trop faible pour faire jaillir des particules liquides après que la pression de l'air ambiant a été suffisamment diminuée.

Naturellement, il se produit des effets plus intenses, par

Digitized by Google

exemple quand une veine liquide est lancée sous une pression de plusieurs atmosphères : au lieu de former un cylindre continu et transparent, le liquide s'éparpille vivement autour de l'axe du jet.

Voici une expérience peu connue, mais bien digne de l'attention des ingénieurs qui ont l'habitude de regarder l'eau comme incompressible; elle a été faite en 1862 par M. J. Saurel, actuellement major d'artillerie à Gand; je reproduis textuellement son récit :

Je m'étais avisé de vouloir remonter en chaloupe le courant que la levée des barrages occasionnait au pont des Chaudronniers, à Gand. Cette levée se faisait le samedi, mais alors la chute était trop forte, et je savais par expérience qu'il fallait attendre au moins deux jours pour effectuer le passage; c'est ce qui explique que j'ai retenu le jour (un lundi) de ma petite aventure.

Mon embarcation avait de 6^m à 7^m de longueur sur $1^m,75$ de plus grande largeur; elle était bien taillée à l'avant et bien dépouillée à l'arrière. J'y étais seul, et je manœuvrais *à la godille* (une seule rame à l'arrière agissant en queue de poisson). L'avant de la chaloupe s'élevait donc fortement et l'arrière plongeait. A cette époque, les culées du pont des Chaudronniers étaient raccordées en amont aux côtés du cours d'eau par deux larges surfaces courbes; aujourd'hui ce raccordement est obtenu par deux plans verticaux obliques. Les dimensions de l'ouverture sont restées à peu près ce qu'elles étaient alors (8^m de longueur du pont et 9^m de largeur). J'étais parvenu à faire dépasser par l'extrémité de ma chaloupe de 1^m environ l'entrée du pont, lorsque je m'aperçus que le courant me laissait parfaitement immobile dans l'axe du pont. Je suis resté là près d'un quart d'heure, puis, après m'être fait dériver, j'ai répété l'expérience à plusieurs reprises.

Ce fait, assurément bien surprenant, était dû, sans doute, à ce que l'eau sous le pont était plus fortement comprimée que les couches de même profondeur en amont et en aval, et qu'ainsi la résultante des pressions d'arrière, estimées parallèlement à l'axe du courant, était devenue égale à la pression résultante analogue de l'avant.

Les exemples précédents rendent bien manifeste l'élasticité développée dans les liquides *par compression*. Est-il possible également d'y faire naître de l'élasticité par *traction?* C'est une question qu'on a coutume de passer simplement sous silence, ou

Digitized by Google

bien de résoudre par la négative. Il est donc très utile de rapporter quelques faits qui mettent cette possibilité hors de doute.

Preuves de l'élasticité des liquides par traction. — α. On sait depuis longtemps qu'après avoir soumis du mercure à une ébullition prolongée, dans un très long tube barométrique, on peut redresser celui-ci sans que le mercure quitte la portion supérieure; dans ces conditions, le liquide reste parfois suspendu à une hauteur double ou même triple de celle qui correspond à la pression ordinaire de l'air; la traction éprouvée alors par le mercure est d'autant plus forte qu'il est plus rapproché de l'extrémité fermée du tube.

β. En 1842, Joseph Plateau a indiqué le moyen de faire le vide à l'aide de la force centrifuge du mercure contenu dans un grand tube en U, mobile autour d'un axe vertical. J'ai pu constater récemment que du mercure renfermé dans le tube ouvert aux deux bouts ne se sépare près de l'axe de rotation, qu'après avoir éprouvé une traction d'une atmosphère et demie.

γ. En 1843, Fr. Donny a démontré, par des expériences devenues classiques, que la cohésion des molécules de l'acide sulfurique et leur adhérence au verre sont assez grandes pour soutenir une colonne de $1^{m},25$ de hauteur. Dans la masse liquide ainsi suspendue, il règne alors une force élastique de traction qui va en croissant jusqu'au sommet du tube.

δ. En 1850, M. Berthelot a publié la curieuse expérience suivante : Dans un tube présentant un long effilement, on introduit assez d'eau pour que le liquide chauffé à environ 30° remplisse complètement le tube et l'effilement; on laisse alors l'appareil se refroidir de quelques degrés, de manière qu'une petite colonne d'air occupe le bout de l'effilement, et l'on ferme celui-ci. Cela fait, on chauffe de nouveau le liquide, jusqu'à ce que tout l'air entré dans l'appareil soit dissous dans l'eau; on arrête alors aussitôt l'action de la chaleur. Dès ce moment, la température du liquide peut s'abaisser graduellement sans qu'il cesse de remplir toute la capacité intérieure du tube. Ainsi s'est produit un état d'extension mécanique très notable, que l'illustre chimiste français a estimé à $\frac{1}{420}$ du volume total pour l'eau et à $\frac{1}{93}$ pour l'alcool.

ε. Joseph Plateau n'avait pas signalé l'élasticité de traction

Digitized by Google

développée dans le mercure soumis à la force centrifuge; c'est ce qui a été fait vers 1877 par le physicien anglais Osborne Reynolds et, en 1886, par M. A. Worthington. Voici la description de leur appareil : Sur une forte planchette en bois est fixé un tube en U contenant le liquide bien débarrassé de tout gaz; on fait passer la planchette sur l'axe d'un tour, de manière qu'elle puisse tourner autour de cet axe perpendiculaire à son plan; un contrepoids convenable sert à maintenir le centre de gravité du système sur l'axe.

Par le mouvement de rotation du tube, chaque couche liquide sera soumise à une force centrifuge d'autant plus grande que la couche est plus éloignée de l'axe, et comme toutes les couches liquides s'attirent en vertu de leur cohésion, il est évident que la traction maxima s'exercera sur la portion la plus rapprochée de l'axe. Ce procédé a permis à Osborne Reynolds de soumettre l'eau à une traction d'environ 5 atmosphères; M. Worthington a pu réaliser une traction de $7^{atm},9$ avec l'alcool, et de $11^{atm},8$ avec l'acide sulfurique concentré.

ζ. En 1892 (¹), M. Worthington a déterminé pour l'alcool, non seulement l'extension en volume de ce liquide, mais encore la grandeur de la force élastique de traction correspondante. Pour ces observations, le liquide est contenu dans un réservoir en verre très solide et rempli à peu près entièrement à la température ambiante; le petit espace non occupé par le liquide renferme seulement sa vapeur.

Pour mesurer la force de traction du liquide à chaque instant, on avait introduit d'avance dans le réservoir ci-dessus un vase de forme ellipsoïdale rempli de mercure et pourvu d'une tige tubulaire de très petit diamètre intérieur et graduée. Ce vase avait été soumis à des pressions allant jusqu'à 60 atmosphères, et les niveaux correspondants du mercure avaient été marqués sur la tige. L'élévation du mercure était due à la diminution de capacité du vase qui s'éloigne de la forme sphérique à mesure que la pression atmosphérique extérieure augmente. Réciproquement, il se rapproche de cette forme sous l'influence d'une traction croissante exercée par le liquide du réservoir contre les parois du vase

(¹) *Phil. Trans. of the Royal Society of London,* vol. CLXXXIII, A, p. 355.

Digitized by Google

intérieur. L'habile physicien anglais a pu constater ainsi que les changements de volume d'une masse liquide sont les mêmes pour des variations de pression positives ou négatives jusqu'à 17 atmosphères.

η. En 1899 (¹), nous avons pu réaliser l'équilibre entre deux colonnes de liquides différents et soumises l'une et l'autre à un état de traction. A cet effet, nous nous sommes procuré un cylindre en verre de $0^m,50$ de longueur, de $0^m,10$ de diamètre et à bords parfaitement dressés; un couvercle approprié permettait de fermer hermétiquement le cylindre à l'un des bouts. Nous avons préparé un siphon dont les branches avaient respectivement pour longueurs $0^m,48$ et $0^m,08$ sans compter les petites portions terminales pliées à angle droit et ayant au plus 4^{mm} ou 5^{mm} de diamètre intérieur.

Nous avons alors rempli le siphon d'eau distillée qui avait été soumise à une longue ébullition dans le vide, et les deux bouts ont été bouchés de manière à ne laisser aucune bulle d'air; après quelques heures, pendant lesquelles la couche d'air adhérente à la paroi intérieure était absorbée par l'eau, nous avons remplacé par aspiration la colonne liquide par une nouvelle colonne d'eau bouillie. Les deux bouts étant bouchés, celui de la courte branche a été plongé dans du mercure et celui de la longue branche dans de l'eau distillée. C'est alors seulement que nous avons pu retirer les deux parties plongées, introduire tout l'appareil dans le cylindre et appliquer le couvercle avec les soins nécessaires. Nous avons obtenu ainsi une colonne d'eau maintenue en équilibre par une colonne de mercure, mais chacune d'elles était soumise à une pression moindre que la pression atmosphérique.

En procédant ensuite à la raréfaction graduelle de l'air dans le cylindre, nous avons pu constater que l'équilibre entre les deux colonnes s'est parfaitement maintenu; en tenant compte de la pression de la vapeur d'eau, nous avons trouvé finalement que la pression intérieure estimée en colonne de mercure n'était pas même égale au quart de la hauteur de la colonne mercurielle.

ϑ. Faut-il ajouter d'autres faits encore à l'ensemble des expériences si démonstratives que je viens de décrire? Je pourrais dire

(¹) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique,* t. XXXVII, p. 558.

Digitized by Google

qu'une veine liquide, tombant librement sous l'action de la pesanteur, est constituée par des molécules dont deux quelconques, situées sur une même verticale, tendent constamment à s'écarter entre elles, et qu'ainsi la veine tout entière est soumise à une force élastique de traction très notable. Voilà pourquoi les causes les plus légères suffisent pour faire vibrer les veines liquides; c'est pour la même raison qu'une masse liquide s'écoulant par une fente circulaire pratiquée au fond d'un vase n'est jamais cylindrique, mais a la forme d'un sac fermé allant en se rétrécissant à partir de l'ouverture circulaire jusque dans le voisinage de l'axe de figure.

Conséquence des faits exposés plus haut. — L'ensemble des faits que je viens de rappeler et qui démontre clairement, selon moi, le développement de l'élasticité des liquides non seulement par compression, mais encore par traction, m'autorise, je pense, à déclarer qu'on ne peut pas regarder toujours les liquides comme incompressibles en pratique; on ne peut pas davantage regarder *a priori* les liquides comme ayant une constitution uniforme partout, car cela reviendrait à annuler les forces élastiques qui résultent des divers degrés de compression réalisés dans les liquides. Enfin et surtout on ne peut pas supposer en équilibre, dans toutes ses parties, une masse liquide soumise à ses seules forces intérieures ou sollicitée en outre par des forces extérieures telles que la pesanteur : pareille hypothèse est contraire au fait indéniable de l'évaporation.

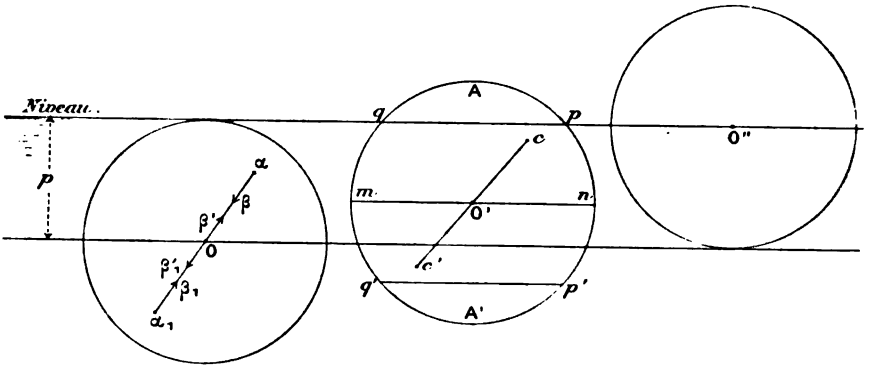
Dans un liquide de même densité partout, l'équilibre est impossible. — Guidé par ces considérations, nous avons été amené à rompre complètement avec les théories classiques de la capillarité, fondées toutes sur l'hypothèse de l'équilibre des liquides. Dans la théorie que nous proposons, nous examinons si, pour un liquide supposé partout de même densité, le degré de compression des diverses parties est le même dans chacune d'elles et, par conséquent, s'il en est également de même de la force élastique développée par la compression.

A cet effet, imaginons la sphère d'attraction moléculaire de rayon r égal au plus à $0^{\mu},05$ à la température ordinaire, sphère

Digitized by Google

ayant pour centre une molécule intérieure O (*fig.* 1) dont la distance à la surface est égale ou un peu supérieure à r; une molécule quelconque α de la petite masse sphérique sera attirée par O avec la force $\alpha\beta$, et attirera de même O avec une force égale et contraire $O\beta'$; il en serait absolument de même de la molécnle α, située sur le prolongement de αO, à une distance $O\alpha_1 = O\alpha$; nous aurions ainsi quatre forces égales dont deux sont appliquées en O et s'entre-détruisent, tandis que les deux autres $\alpha\beta$, $\alpha_1\beta_1$ tendent à rapprocher entre elles les molécules comprises entre α et α_1.

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.



En faisant de même pour toutes les molécules contenues dans la sphère et choisies par couples, tels que α et α_1, nous pourrons conclure qu'autour de la molécule O se produira, en définitive, un état de cohésion tel que, pour empêcher tout rapprochement plus marqué des molécules, il faudra nécessairement une force élastique, que nous nommerons F. Il faut remarquer qu'une molécule quelconque k prise extérieurement à la sphère ne peut en rien changer l'état de cohésion intérieure; car, si k attire une particule de la sphère, réciproquement cette particule attire k avec une force précisément égale; on suppose d'ailleurs la cohésion la même partout, abstraction faite de la pesanteur.

Il est évident que, si la molécule centrale considérée est à une distance quelconque h du niveau, nous devrons, en toute rigueur, tenir compte de la pression $h\delta$ due au poids de la colonne liquide de hauteur h, de section égale à l'unité et de densité δ; il s'ensuit

Digitized by Google

que la cohésion autour de la molécule en question sera plus grande que près de la surface libre, et la force élastique correspondante sera égale à $F + h\delta$.

Voyons maintenant comment les choses se passent pour une molécule O′ (*fig.* 2) située dans la couche superficielle d'épaisseur r. La sphère d'attraction correspondante comprendra nécessairement alors deux parties, l'une A plongée dans l'air, l'autre plongée dans le liquide; dans cette dernière, imaginons le segment A′ égal à A, et par un plan mené par O′ parallèlement à la surface libre, divisons le reste de la sphère en deux segments égaux $mnpq$ et $mnp'q'$; décomposons maintenant le liquide qu'ils comprennent en couples de particules telles que c et c', déterminées par la condition $O'c = O'c'$; leurs actions réciproques donneront lieu à un certain état de cohésion qui sera renforcé par l'influence du liquide du segment A′, dont chaque particule attire la molécule O′ et se trouve attirée par elle avec une force égale. D'après cela, la compression autour de O′ sera moindre qu'autour de O, parce que l'effet du segment gazeux A est négligeable; par conséquent la force élastique nécessaire pour empêcher une compression nouvelle sera moindre que F. Pour une molécule plus rapprochée encore de la surface libre, le segment gazeux A deviendra plus grand, et la force élastique développée autour de la molécule considérée sera plus faible encore; elle atteindra évidemment son minimum pour une molécule O″ (*fig.* 3) située à la surface même.

Il suit de l'ensemble de ces raisonnements, que la masse liquide supposée pesante et de densité uniforme ne peut absolument pas être en équilibre; en effet, dans toute la portion inférieure à la couche superficielle d'épaisseur r, la force élastique va en croissant de haut en bas, et cela proportionnellement à la profondeur de l'élément considéré; conséquemment, dans cette même masse, la densité, au lieu de demeurer uniformément la même partout, ira au contraire en augmentant, de quantités extrêmement petites sans doute, mais suffisantes pour que la force élastique devienne capable de produire des effets mécaniques considérables.

Passons à la couche superficielle même, où la force élastique nécessaire pour contre-balancer l'effet des attractions des molé-

Digitized by Google

cules va en diminuant depuis la première couche sous-jacente jusqu'au niveau. Or rappelons-nous que les attractions moléculaires sont extrêmement intenses et que, d'après ce qui précède, la différence des forces élastiques de deux tranches de même épaisseur va constamment en croissant de l'intérieur vers la surface libre; nous pourrons conclure de là que les molécules de la couche superficielle iront en s'écartant entre elles d'autant plus qu'elles sont plus près de la surface libre.

Conséquences du raisonnement qui précède : tension superficielle et évaporation. — De là découlent deux conséquences très importantes : en premier lieu, dans le sens tangentiel à la surface, les écarts entre les molécules de la couche superficielle d'épaisseur r doivent donner naissance à des forces de traction élémentaires dont l'intégrale constitue précisément la tension superficielle totale, rendue manifeste par les expériences les plus diverses. Si la surface est courbe, la tension uniforme T devra, en vertu d'un principe de statique, faire naître une pression normale $T\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}\right)$, R et R′ étant les rayons de courbure principaux.

En second lieu, dans le sens normal à la surface, les écarts moléculaires provoquent une tendance des particules liquides à quitter la surface libre; cette tendance est encore favorisée par la circonstance suivante : Si, d'une part, le travail développé par les forces élastiques des diverses tranches de la couche superficielle doit y produire un refroidissement, d'autre part, la chaleur communiquée par les couches voisines et par le milieu ambiant tend sans cesse à rétablir l'équilibre de température; voilà pourquoi des particules de la tranche libre se séparent continuellement de la surface libre pour se répandre dans l'air; ainsi se renouvelle sans discontinuité la couche superficielle. Ce raisonnement bien simple fait voir que, dans l'immense laboratoire de la nature, non seulement les eaux des rivières, des fleuves et des mers, mais encore, par réciprocité, les vapeurs répandues dans l'atmosphère, constituent une source inépuisable d'énergie tant potentielle que cinétique.

Ne nous attardons pas à décrire quelques preuves expérimen-

Digitized by Google

tales de la tension superficielle, généralement admise aujourd'hui, mais demeurée si mystérieuse pendant des siècles. Rappelons toutefois que c'est par les différences entre les tensions superficielles de divers liquides que nous avons pu expliquer les faits suivants : 1° l'étalement si rapide des huiles sur l'eau pure; 2° la rotation des parcelles de camphre sur de l'eau à surface fraîche, et l'arrêt subit de ces parcelles par l'extension de la moindre couche grasse sur le liquide; 3° la propriété que possède une mince couche d'huile d'empêcher le glissement des couches d'eau les unes sur les autres, et le déferlement des vagues de la mer; c'est cette propriété qui est déjà utilisée par bien des navigateurs, soit pendant une tempête, soit pour l'abord plus facile des côtes et des phares.

Résistance spéciale à la surface des grands cours d'eau. — Nous allons maintenant nous appuyer sur les deux conséquences énoncées plus haut, savoir : l'existence de la tension superficielle et l'évaporation continue d'un liquide, pour expliquer une résistance spéciale constatée par les ingénieurs à la surface des grands cours d'eau (1).

Nous avons vu que la couche libre d'un liquide est soumise à une infinité de tensions élémentaires distribuées sur une épaisseur d'environ $0^{\mu},05$ à la température ordinaire (2); pour l'eau pure, la somme de ces tensions est égale à $7^{mg},5$ par millimètre de longueur; il suit de là que toutes les portions superficielles ont une tendance à se contracter, d'où doit résulter évidemment une résistance au mouvement de chacune d'elles dans une direction quelconque. Pour avoir une idée de cette résistance, calculons la vitesse avec laquelle une couche liquide de 1^{mm^2} de surface libre et de $0^{\mu},05$ d'épaisseur se contracterait si la cohésion des tranches voisines n'y mettait obstacle. Le travail à effectuer pour augmenter la surface de l'eau de 1^{mm^2}, ou son énergie potentielle, sera évi-

(1) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. XXI, p. 327, 1891; *voir* aussi le *Compte rendu du quatrième Congrès scientifique international des Catholiques*, à Fribourg (Suisse), 1897.

(2) D'après les recherches récentes de plusieurs physiciens, le rayon r est bien moindre encore. S'il en est réellement ainsi, l'explication qui va suivre serait encore plus probante.

Digitized by Google

demment de 7,5 milligrammes-millimètres. Pour avoir maintenant l'énergie cinétique équivalente au double de ce travail, il suffit de multiplier la masse de la couche par le carré de la vitesse; en prenant pour masse spécifique 1, qui est certainement plus grand que la valeur moyenne réelle, nous trouvons

$$\frac{v^2}{9810 \times 20000} = 2 \times 7,5, \qquad \text{d'où} \qquad v = 1000\sqrt{3043}\,\frac{\text{mm}}{\text{sec}} = 54,2\,\frac{\text{m}}{\text{sec}}.$$

Telle serait donc, abstraction faite de toute cause perturbatrice, la vitesse de retrait de la tranche extrêmement mince qui est le siège de la force contractile; en réalité, les couches voisines s'opposent énergiquement à ce retrait; mais, en revanche, elles sont elles-mêmes retardées dans leur marche. Toutefois, ce retard ne serait guère sensible dans le mouvement des eaux d'un fleuve, s'il se produisait toujours dans les mêmes conditions, et s'il était toujours dû à la même couche liquide dont la masse est évidemment négligeable à côté de celle des eaux courantes.

Mais les choses sont loin de se passer ainsi : la couche libre n'ayant que $0^{\mu},05$ d'épaisseur est constamment soumise à l'évaporation; or chacune des tranches dont se compose cette couche est immédiatement remplacée par une autre, et celle-ci par la suivante, et ainsi de suite, jusqu'à la dernière, laquelle est remplacée par une tranche venant de l'intérieur et qui, dès lors, acquiert une énergie potentielle qu'elle n'avait pas d'abord; seulement le gain se trouve compensé par une perte d'énergie cinétique; de là des retards consécutifs qui ajoutent sans cesse leurs effets à ceux qui les ont précédés.

Actuellement, si l'on songe qu'une couche d'eau ayant 1^{mm} seulement d'épaisseur contient au moins 20000 couches élémentaires capables d'effectuer ensemble, par millimètre carré, un travail de 150 grammes-millimètres; si, d'autre part, on considère que l'eau pure et exposée à l'air libre s'évapore en moyenne à raison de 2^{mm} au moins par jour, on concevra sans peine la production d'un régime dans lequel la surface libre se meut avec une vitesse moindre que les couches inférieures jusqu'à une profondeur où la résistance signalée plus haut n'est plus sensible et où se réalise le maximum de vitesse. L'ensemble des faits observés par les différents ingénieurs, et surtout par les deux officiers des États-Unis

Digitized by Google

Humphreys et Abbot, nous a paru offrir un accord satisfaisant avec notre explication.

Dans les considérations précédentes, nous avons déduit de la notion du rayon sensible des actions moléculaires la production nécessaire d'une couche superficielle où les molécules sont de plus en plus écartées entre elles, grâce à la prédominance de la force élastique qui règne à l'intérieur de la masse. Cette couche superficielle a donc nécessairement une épaisseur plus grande que le rayon d'activité, mais nous ne savons pas dans quel rapport.

Nos raisonnements s'appliquent aussi bien aux solides qu'aux liquides; nous pouvons donc dire que solides et liquides présentent, à leur surface libre, des couches où la densité décroît très rapidement de l'intérieur vers le milieu ambiant. Ainsi s'expliquent bien simplement, d'après nous, les expériences si belles de mon savant collègue et ami M. Spring sur la soudure de deux parties de même section d'un cylindre métallique soumises à une température de beaucoup inférieure au point de fusion.

Propriétés de la couche de contact d'un solide et d'un liquide.

Si les physiciens sont d'accord pour affirmer que les solides attirent plus ou moins les particules des liquides amenés en contact avec eux, il n'en est plus de même quand il s'agit de définir les propriétés de la couche de contact d'un liquide et d'un solide. Ce désaccord provient, du moins en partie, de ce que l'on regarde les distances intermoléculaires comme invariables pour une température donnée, aussi bien dans les solides que dans les liquides; ainsi, par exemple, pour expliquer la forme du ménisque liquide au voisinage d'un solide, on admet que la constitution des corps en présence est la même, pour chacun d'eux, à l'intérieur qu'à la surface, et l'on suppose gratuitement que tout dépend des actions supportées par la seule molécule placée à l'intersection du niveau et du solide; mais n'y a-t-il pas une infinité d'autres molécules qui, elles aussi, sont attirées à la fois par le solide et par le liquide? En outre, est-on en droit de regarder la couche de contact comme n'étant ni plus ni moins condensée qu'une portion prise à l'intérieur?

Digitized by Google

En 1875 (¹), j'ai cru pouvoir appliquer la théorie de Gauss à la recherche de la force qui règne dans cette couche de contact, et je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1° La surface de contact d'un solide et d'un liquide possède une tension chaque fois que l'attraction F du liquide pour lui-même est supérieure à la double attraction F′ du liquide pour le solide (cas du verre et du mercure pur).

2° Si l'attraction F′ est supérieure à F, la surface commune aux deux corps est soumise à une force en vertu de laquelle le liquide tend à couvrir une surface de plus en plus grande du solide, c'est-à-dire à une force d'extension qui dépasse la tension superficielle. C'est le cas de la cassure fraîche d'un morceau de verre plongé en partie dans l'eau distillée; aussitôt celle-ci mouille toute la surface de la cassure.

3° Si l'attraction F′ est égale à F, la force d'extension devient égale à la tension; c'est ce qui se réalise lorsqu'un liquide est amené en contact avec une couche du même liquide adhérente à une paroi solide.

4° Enfin, si F′ est compris entre F et $\frac{1}{2}$F, il y a toujours une force d'extension E dans la surface commune, mais elle est moindre que la tension; dans ce cas, l'angle du bord i est donné par la formule

$$F \cos i = E.$$

En 1877, M. Quincke est revenu sur la question (²); d'après lui, si l'on refroidit jusqu'à la congélation une petite lentille d'eau en équilibre sur l'huile, la surface commune aux deux corps aura des propriétés semblables, que l'eau soit à l'état liquide ou à l'état solide, et cette surface sera donc douée d'une tension superficielle comme la surface de contact de l'huile et de l'eau.

Le savant physicien allemand a cru pouvoir généraliser cette déduction en énonçant les propositions suivantes :

« A la surface de contact d'un liquide 2 et d'un corps solide 1, il faut admettre une tension superficielle $\frac{\alpha}{2}$ comme à la surface limite entre deux liquides.

(¹) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique,* t. XL; 1875.
(²) *Wied. Ann.*, t. II, p. 145.

Digitized by Google

» Cette tension sera la même dans le liquide et dans le solide, pourvu que les molécules se trouvent dans le voisinage immédiat de la limite géométrique des deux corps. Dans les substances solides dont les particules se déplacent difficilement les unes par rapport aux autres, on ne pourra observer la tension que dans des circonstances spéciales; celle de la couche liquide de contact se constatera plus aisément.

» Si l'on appelle θ l'angle aigu formé par les normales dirigées vers l'intérieur à la surface d'un solide et à celle d'un liquide amené en contact, on a, pour l'équilibre,

$$\cos\theta = \frac{\alpha_1 - \alpha_{12}}{\alpha_2},$$

α_1 étant la tension du solide, α_{12} celle de la surface commune et α_2 la tension du liquide. »

Jamin admet toujours une tension à la surface de contact d'un solide et d'un liquide; selon A. Terquem, cette surface est douée d'une tension positive, nulle ou négative; mais l'auteur ne précise pas les différents cas.

En 1886 (¹), j'ai tâché de déduire du principe de l'attraction moléculaire l'existence et la nature de la force qui règne à la surface commune d'un solide et d'un liquide; les conclusions auxquelles j'ai été conduit sont les mêmes que celles de mon travail de 1875.

En 1888 (²), M. Quincke a repris encore une fois la question; pour prouver l'existence d'une tension à la surface commune d'un solide et d'un liquide, il décrit l'expérience suivante : à la surface plane du mercure contenu dans un verre de montre de 8^{cm} à 10^{cm} de diamètre, surface préalablement recouverte d'une couche extrêmement mince d'huile, on dépose une goutte de solution de gélatine; aussitôt cette goutte se transforme en une lentille d'autant plus large que la couche huileuse est plus mince. On abandonne alors la petite masse de gélatine à elle-même; après l'évaporation de l'eau à la face supérieure de la lentille, il reste une lamelle solide d'environ 5^{cm} de diamètre et dont la périphérie forme une

(¹) *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. XI; 1875.
(²) *Wied. Ann.*, t. XXXV, p. 561.

Digitized by Google

courbe sinusoïdale appartenant à une surface cylindrique verticale et reliée au milieu par des stries radiales; si la lamelle est fort mince, elle montre, au bord, de nombreuses petites fentes et, parallèlement au contour, des anneaux colorés de Newton qui accusent une épaisseur allant en croissant vers le centre.

L'auteur cite encore, à l'appui de sa théorie, les faits suivants : Tandis que l'huile d'olive est chassée de la surface de verre par l'essence de térébenthine, l'huile de colza n'est pas chassée d'une paroi de verre par le chloroforme, ni de la surface de contact avec du blanc d'œuf solide par de l'eau de savon.

En 1889 (1), j'ai décrit de nouvelles expériences, d'ailleurs fort simples, qui m'ont permis de bien préciser le mode d'action de la force qui règne à la surface de contact d'un solide et d'un liquide. Si le solide ne se laisse pas pénétrer par le liquide, tout en étant mouillé par lui (par exemple dans le cas du verre et de l'eau), c'est le liquide qui tend à recouvrir une portion aussi étendue que possible de la surface du solide, sans que celle-ci augmente par elle-même. Lorsque, au contraire, le solide est assez poreux pour permettre au liquide de s'engager dans les intervalles compris entre les particules, l'accroissement de surface mouillée entraîne une augmentation de volume du corps; c'est ainsi que la longueur et la largeur d'une bande de papier augmentent quand celle-ci est plongée dans l'eau.

J'ai pu constater que mon explication s'appliquait non seulement à mes propres expériences, mais encore aux faits observés par mon éminent collègue M. Quincke. Examinons, par exemple, le cas de la lamelle formée par un liquide contenant en solution une matière solide; l'évaporation continue de ce liquide permettra aux particules solides d'obéir de mieux en mieux à leur cohésion, qui ne constitue nullement une tension superficielle, car elle s'exerce aussi bien à l'intérieur que dans le voisinage de la surface limite. Quand la concentration est devenue assez forte, la lamelle peut être considérée comme sollicitée en haut par la tension de la surface liquide libre, et au contact de la partie solidifiée avec le liquide, par la force d'extension correspondante. C'est la lutte

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XVII, p. 518.

Digitized by Google

entre ces deux tendances opposées qui est la cause des sinuosités du bord de la lamelle, de sa compression dans le sens radial, et de ses solutions de continuité; enfin, si, après que la surface supérieure est devenue solide, on détache la lamelle de son support, elle devient convexe du côté encore mouillé, absolument comme le fait un timbre-poste dont on a mouillé la face gommée.

Sur la propriété caractéristique de la surface commune à deux liquides soumis à leur affinité mutuelle.

Si deux liquides 1 et 2 sont amenés en contact, on comprend que la surface de séparation considérée comme appartenant au liquide 1 ne sera plus soumise à une force contractile F_1, comme si ce liquide était libre, mais bien à une force $F_1 - F_{12}$, F_{12} étant une force due à l'action mutuelle de 2 sur 1; de même la surface commune regardée comme appartenant au liquide 2 sera sollicitée par une force $F_2 - F_{12}$, F_2 étant la tension de la surface libre du liquide 2; la force totale exercée sur la surface de séparation sera donc égale à $F_1 + F_2 - 2F_{12}$.

Cette valeur ne diffère de la force qui règne à la surface commune à un solide et à un liquide que par l'absence du terme relatif au solide seul; c'est qu'un pareil corps, bien que pourvu d'une couche superficielle où la densité va en décroissant vers le milieu ambiant, n'est pas constitué par des particules suffisamment mobiles pour qu'elles déterminent une tension appréciable.

Lorsque l'action mutuelle entre les deux liquides est très faible, comme, par exemple, dans le cas de l'eau et de l'huile d'olive, le trinome $F_1 + F_2 - 2F_{12}$ est nécessairement positif et représente une force agissant sur la surface commune absolument comme F_1 ou F_2 agirait sur la surface libre de l'un ou de l'autre liquide pour la rendre aussi petite que possible.

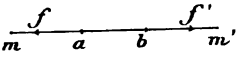
Mais il y a des cas nombreux où les deux liquides en présence ont une véritable affinité l'un pour l'autre, par exemple l'eau et l'éther ou l'alcool, l'éther et l'huile, l'huile et la potasse ou la soude, etc. Voyons comment il faut interpréter alors la valeur du trinome ci-dessus. Supposons donc que les liquides 1 et 2 aient entre eux une affinité telle que $2F_{12}$ soit supérieur à la force

Digitized by Google

$F_1 + F_2$ des tensions superficielles des deux substances; dès lors le trinome $F_1 + F_2 - 2F_{12}$ est négatif, et la force agissant le long de la surface commune, au lieu de rendre celle-ci aussi petite que possible, a, au contraire, une tendance opposée.

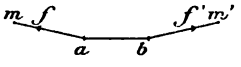
En effet, soient *ma*, *ab*, *bm'* (*fig.* 4) trois éléments consécutifs

Fig. 4.



d'une section normale à la surface de contact des deux liquides; si celle-ci est plane et soumise à une tension, c'est-à-dire si $F_1 + F_2 > 2F_{12}$, *ab* sera sollicité par deux forces *af*, *bf'*, qui empêchent *a* d'arriver en coïncidence avec *b*; si la surface est courbe, la résultante de deux forces élémentaires sera dirigée vers le centre de courbure et agira pour diminuer la surface autant que possible (*fig.* 5). Mais si $F_1 + F_2 < 2F_{12}$, l'élément *ab*

Fig. 5.



sera soumis à l'action de deux forces dirigées en sens contraire des deux premières et la surface tendra à s'accroître; si elle est convexe, elle subira une traction normale dans le sens opposé au rayon de courbure (*fig.* 6). Le trinome $F_1 + F_2 - 2F_{12}$ représente donc alors une *force d'extension.*

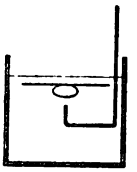
Fig. 6.

Voici quelques faits à l'appui de cette interprétation : Si l'on dépose une goutte d'éther sur une couche d'eau, on constate deux effets simultanés, savoir : un étalement très rapide de l'éther sur l'eau, et puis des trépidations extrêmement vives dans le voisinage de la portion où a eu lieu le dépôt de la goutte; ces trépidations sont tellement fortes que parfois le fond du vase est mis à nu.

Digitized by Google

Si, à l'exemple de M. Quincke, on fait arriver très lentement, à travers un fil de verre creux, un filet extrêmement mince d'alcool à la surface limite d'une bulle d'air placée dans l'eau sous un plan de verre (*fig.* 7), la tension de l'eau se trouve subitement rem-

Fig. 7.



placée par une force d'extension dont l'effet concourt avec la pression de la partie supérieure de la bulle pour agiter brusquement celle-ci et même la tirer vers le bas, si la pression hydrostatique exercée sur elle n'est pas grande.

Une masse liquide très petite, entourée d'un autre liquide qui n'exerce sur elle qu'une action chimique négligeable, est soumise à une tension et prend la forme sphérique; mais si l'un des liquides contient des traces d'une substance pouvant déterminer une action chimique en un point de la surface limite, aussitôt la tension y est remplacée par une force d'extension plus ou moins énergique et la sphérule se déplace du côté du point influencé, où se montre une excroissance qui se maintient aussi longtemps que dure l'action chimique. Si l'action est très lente, elle produit des courants partant précisément du point influencé.

Théorie nouvelle de l'étalement des liquides les uns sur les autres. — La condition nécessaire de l'étalement d'un liquide sur un autre a été donnée pour la première fois en 1865 par M. Marangoni, puis, presque simultanément, par M. Lüdtge, M. Quincke et par moi; pour ces quatre observateurs, la surface commune à deux liquides est toujours soumise à une force contractile positive ou nulle. De cette façon, pour qu'un liquide 2 de tension F_2 s'étale sur un liquide 1 de tension F_1, il suffit, d'après eux, que la force F_1 soit supérieure à la somme $F_2 + F$, F étant la force contractile de la surface commune aux deux substances. Mais il est évident qu'en regardant *a priori* la force F comme positive dans

Digitized by Google

tous les cas, on exclut de la théorie une infinité de phénomènes où cette même force est en réalité négative.

Pour échapper à une hypothèse quelconque sur le signe de F_1, il suffit de substituer à cette force la valeur indiquée plus haut et d'écrire : $F_1 > F_2 + F_1 + F_2 - 2F_{12}$, inégalité qui se ramène à $F_{12} > F_2$. Si c'est le liquide 1 qui doit s'étaler sur le liquide 2, il faut que $F_{12} > F_1$; on conclut de là la proposition suivante :

Pour qu'un liquide s'étale sur un autre, il faut et il suffit que l'action mutuelle des deux substances soit supérieure à la tension du liquide déposé sur l'autre.

La théorie que nous avons exposée en 1869 et 1873 s'applique aux cas où F est positif, par exemple dans le cas de l'eau pure et de l'huile d'olive, de lin, de colza, de navette, etc., et dans celui du mercure très pur et de l'eau ou d'une huile quelconque. Mais si l'affinité entre les deux liquides est suffisamment grande pour donner lieu à un corps nouveau, on a nécessairement $F_{12} > F_1$ et $F_{12} > F_2$; dès lors on pourra réaliser non seulement l'expansion du liquide de plus faible tension sur celui qui a la plus grande force contractile, mais encore, abstraction faite de causes perturbatrices, l'étalement du dernier liquide sur l'autre.

En 1890 (1), nous avons soumis la déduction précédente à des expériences directes : une première série d'observations a été faite avec une solution de soude caustique à 0,25 pour 100 et avec différentes huiles; nous avons observé chaque fois l'étalement de l'huile employée sur la solution sodique; puis nous avons essayé l'expérience inverse, c'est-à-dire l'expansion de la soude sur l'huile. Nous nous sommes servi généralement de simples verres de montre contenant le liquide où devait s'opérer l'étalement. Rappelons les résultats obtenus avec l'huile d'olive :

Amenée en très petite quantité sur la surface sodique, l'huile s'étale subitement, suivant toute l'étendue superficielle libre; presque aussitôt après l'expansion, la lamelle se contracte et offre une ouverture circulaire qui grandit et déforme la figure qui se change ensuite en lentille; mais bientôt l'étalement se produit de nouveau, amenant une nouvelle rupture suivie de l'apparition

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XX, p. 253.

Digitized by Google

d'une autre lentille, et ainsi de suite jusqu'à quatre ou cinq fois consécutives.

Ces faits, qu'il nous eût été impossible d'expliquer lors de nos premiers travaux, découlent bien simplement de nos vues actuelles : la grande valeur de la force F_{12} due à l'affinité des deux substances rend le trinome $F_1 + F_2 - 2F_{12}$ négatif; voilà pourquoi l'étalement s'opère non seulement en vertu de la tension F_1 de la solution de soude, mais encore par la force d'extension développée dans la couche de contact; ainsi la condition donnée par les premiers observateurs, savoir $F_1 > F_2 + F$, doit être remplacée par cette autre : $F_1 + F > F_2$. Or, la tension F_1 de la solution de soude est déjà à elle seule double de la tension F_2 de l'huile d'olive; le concours de F doit donc rendre l'expansion extrêmement rapide; mais il se développe alors, dans toute la lamelle si vivement étirée, une force élastique de traction d'autant plus intense que l'étalement a été plus brusque : de là, si la goutte déposée est assez grosse, le mouvement de retrait de la lame; avec une simple gouttelette, l'expansion combinée avec la force élastique qui en résulte divise l'huile en une infinité de minimes lentilles séparées. L'étalement peut se répéter cinq ou six fois de suite, précisément à cause du contact réitéré de l'huile avec de nouvelles traces de soude; si, en un point d'une lame déjà produite, il y a une nouvelle action chimique, aussitôt il s'y montre une ouverture qui va en grandissant.

Si, inversement, on effectue le dépôt d'une quantité très petite de solution de soude à la surface de l'huile d'olive, la gouttelette tombe en partie au fond, mais en même temps une minime portion s'étale suivant une figure plus ou moins régulière; après l'expansion, celle-ci revient sur elle-même en affectant des bords plus ou moins dentelés et, après évaporation, laisse de faibles traces de savon. L'expérience peut être répétée un grand nombre de fois, malgré les impuretés répandues sur l'huile; mais l'étendue des lamelles produites va en diminuant.

Dans cette première série d'expériences, nous avons obtenu des résultats du même genre avec les huiles de lin, d'amande douce, de sésame, de foie de morue, etc. Deux autres séries d'observations, dans lesquelles la soude était remplacée par la potasse caustique et par l'ammoniaque, ont confirmé l'explication précédente.

Digitized by Google

Formation spontanée des émulsions. — Pour abréger, nous passerons sous silence les expériences que nous avons faites sur la transformation d'une gouttelette d'un liquide déposée sur un autre liquide moins dense, et nous tâcherons d'expliquer la formation spontanée des émulsions (1).

En 1878, M. J. Gad a observé qu'une goutte d'huile pouvait, par son simple contact avec des liquides alcalins et sans ébranlement mécanique extérieur, former l'émulsion la plus parfaite, du moment où elle contient des acides gras libres. Dans ces conditions, on voit partir de la goutte une matière laiteuse qui s'avance dans le liquide ambiant; la goutte offre une série de filaments latéraux et montre des variations de forme et des mouvements tout à fait semblables à ceux des amibes; il s'en détache des gouttelettes contribuant de leur côté au développement de l'émulsion.

D'après l'auteur, les phénomènes sont dus au savon formé plus ou moins vite à la surface de l'huile grasse, partout où les acides dissous dans l'huile touchent le liquide alcalin; de là résultent des courants et des déformations de la goutte capables d'en détacher des portions non encore enveloppées d'une couche de savon; si le développement de celle-ci n'a pas lieu en tous les points de la surface de la goutte, il se manifeste des mouvements amiboïdes.

Mon éminent collègue M. G. Quincke (2) regarde de simples courants de diffusion comme incapables de produire les mouvements signalés par M. Gad, et croit que l'étalement de la solution de savon suffit pour donner lieu à des mouvements de rotation à l'intérieur de l'huile et du liquide ambiant et pour séparer un grand nombre de sphérules d'huile.

A notre tour, nous ne pouvons comprendre comment l'étalement d'un liquide serait capable de provoquer non seulement des déformations, mais encore des déchirements, et cela périodiquement, alors que la tension à la surface de contact de l'eau et de l'huile est si faible et, par conséquent, impuissante à exercer des effets mécaniques très prononcés. C'est pourquoi nous proposons l'explication suivante : En chaque point de la surface de séparation des deux liquides où a lieu une action chimique, la tension

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XXI, p. 420; 1891.
(2) *Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie*, t. XIX, 1879.

Digitized by Google

se trouve subitement remplacée par une force d'extension, laquelle détermine non plus une pression, mais une traction d'autant plus vive que la courbure de la goutte est plus prononcée, et un mouvement rapide de retrait des portions voisines du point en question. Immédiatement après que l'action chimique a cessé, ces effets s'arrêtent pour se manifester encore au moment d'une nouvelle action due à l'affinité des deux liquides. De cette manière on peut aisément rendre compte de toutes les particularités observées par M. Gad.

Ce qui confirme pleinement notre théorie, ce sont les expériences faites en 1879 par E. Brücke, et en 1889 par M. Bütschli sur la structure du protoplasme; seulement cet observateur croit pouvoir adopter l'explication de Quincke.

Transformation d'un liquide s'écoulant par un tube très effilé dans un autre liquide.

On sait qu'un cylindre liquide très effilé constitue, d'après un théorème de Joseph Plateau, une figure instable et se transforme en une série de sphérules isolées, pourvu que la couche superficielle du cylindre soit soumise à une force contractile; voilà pourquoi l'on ne peut réaliser à l'air libre un cylindre liquide dont la longueur dépasse le contour de la section droite; à peine formée, la figure se modifie, parce que la surface tend vers un minimum.

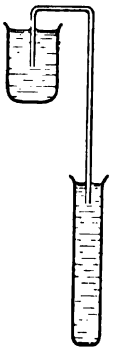
Mais les choses se passent tout autrement lorsque la couche superficielle limitant le cylindre fort allongé est soumise, non plus à une tension, mais à une force d'extension; c'est ce qui a lieu, par exemple, lorsqu'un petit filament est réalisé au sein d'un autre liquide ayant une affinité suffisante pour la substance constituant le filament; dans ce cas, la surface terminale inférieure se meut comme si elle obéissait à une force de traction qui allonge de plus en plus le filament à mesure que la courbure devient plus forte; de là un ou plusieurs filaments qui vont en se développant de plus en plus et donnent lieu à la diffusion de l'un des liquides dans l'autre, dans le cas où il ne se produit pas de corps solide.

J'ai fait de nombreuses expériences pour vérifier cette conclusion; pour abréger, je n'en citerai qu'une seule : Dans une éprou-

Digitized by Google

vette contenant de l'eau distillée, amenons la portion terminale très effilée de la longue branche d'un siphon capillaire (*fig.* 8)

Fig. 8.



rempli d'eau distillée, tandis que la courte branche est plongée dans une solution concentrée de soude caustique. Le siphon débite d'abord l'eau distillée qui a servi à l'amorcer; elle remonte un peu le long du verre, prend la forme d'une outre allongée et finit par dessiner un petit sphéroïde; elle se détache alors et descend sous forme sphérique; c'est que jusqu'à ce moment la surface de contact de l'eau et de l'huile est soumise à une force contractile.

Après un certain temps, c'est la solution sodique qui se présente à l'orifice inférieur du siphon; il se produit alors des sphérules qui s'allongent et forment une chaîne continue (*fig.* 9); les

Fig. 9.

Fig. 10.

renflements et étranglements une fois dessinés ne changent plus d'aspect jusqu'au fond de l'éprouvette. Mais bientôt après se présente une particularité fort curieuse : c'est le développement graduel d'un filament cylindrique creux qui continue le siphon capil-

Digitized by Google

laire; le filament s'allonge très lentement, et le liquide qui apparaît à son extrémité y dessine une sphérule qui s'allonge et devient un des éléments de la chaîne dont il a déjà été question (*fig.* 10). Le moindre choc détache ce filament du tube; l'écoulement se produit alors à l'extrémité du siphon et donne lieu à un nouveau filament. Nous considérons une pareille formation comme une des preuves les plus frappantes et les plus nettes de la force d'extension qui règne à la surface de contact de deux liquides soumis à leur affinité mutuelle.

Ici se termine la tâche que nous nous étions imposée; nous serions heureux si l'un ou l'autre des points principaux que nous avons examinés pouvait provoquer des recherches nouvelles sur les propriétés si importantes et parfois encore si mystérieuses des liquides.

Digitized by Google

LA

DIFFUSION DES GAZ

SANS PAROI POREUSE

DÉPEND-ELLE DE LA CONCENTRATION?

PAR MARCEL BRILLOUIN,

MAITRE DE CONFÉRENCES A L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

1. Le transport de matière par diffusion dans un mélange de deux gaz, non homogène, mais de pression totale et de température uniformes se fait suivant une loi tout à fait analogue à la loi de conductibilité pour la chaleur. La masse du gaz 1, qui traverse l'unité de surface en une seconde, est proportionnelle à la dérivée normale de la pression de ce gaz, toutes choses égales d'ailleurs. Le coefficient de proportionnalité est le produit d'un facteur qu'on appelle le *coefficient de diffusion* D, par la densité (¹) du gaz 1 sous la pression unitaire à la température de l'expérience.

Cette définition se traduit par les équations

$$\text{(I)} \qquad p_1 u_1 = -D\frac{\partial p_1}{\partial x}, \qquad \rho_1 u_1 = -\frac{\rho_1}{p_1} D \frac{\partial p_1}{\partial x},$$

ρ_1, p_1 sont la pression et la densité du gaz 1 au point considéré.

u_1 est la composante de la vitesse du gaz normale à la surface traversée.

(¹) Densité par rapport à l'eau, comme dans toute la suite.

Digitized by Google

$\frac{\partial p_1}{\partial x}$ est la dérivée de la pression du gaz 1 dans cette même direction normale.

Le coefficient de diffusion D, ainsi défini, peut dépendre encore de toutes les propriétés du mélange dans la région voisine, de la pression totale P, de la température absolue Θ, des pressions partielles p_1, p_2, c'est-à-dire de la constitution du mélange; peut-être même de la dérivée $\frac{\partial p_1}{\partial x}\left(= - \frac{\partial p_2}{\partial x}\right)$ lorsque celle-ci n'est pas infiniment petite. C'est à l'expérience qu'il appartiendra de décider.

2. Toutefois, il importe de remarquer que la comparaison de la diffusion de la matière gazeuse avec la diffusion de la chaleur dans les métaux est un peu arbitraire. La matière a de l'inertie, ce qui la distingue de la chaleur. En fait, l'équation (1) est une équation de mouvement, entre une force motrice $-\frac{\partial p_1}{\partial x}$ appliquée au gaz 1 et une résistance $\frac{p_1}{D} u_1$, supposée proportionnelle à la vitesse du gaz 1; on n'a pas écrit de terme dépendant de l'accélération; en toute rigueur, cette équation est donc inapplicable, même à l'état permanent; car la pression du gaz 1 varie rapidement d'un point à l'autre dans toutes les expériences, et un débit uniforme $p_1 u_1$ dans un tube cylindrique correspond à des vitesses en raison inverse de la pression en chaque point, par conséquent à une accélération colossale d'un bout à l'autre du tube, u_1 pouvant croître de zéro à l'extrémité où le gaz 1 est pur, jusqu'à l'infini, à l'autre bout du tube où le gaz 2 est pur.

J'ai examiné cette influence de l'inertie au moyen des équations complètes proposées par Stefan et par Maxwell, et montré ses conséquences théoriques [1]. En fait, avec les coefficients de diffusion réels de tous nos mélanges, cette influence paraît presque inaccessible à nos moyens d'investigation si l'ensemble du gaz est en repos, ou à peu près.

Il faut bien remarquer toutefois que, pour des gaz d'inégale densité, la diffusion sous pression uniforme déplace le centre de gravité du mélange gazeux; sous pression uniforme, chaque élé-

---

[1] Marcel Brillouin, *Théorie de la diffusion des gaz sans paroi poreuse; propagation du son dans les mélanges* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, déc. 1899).

Digitized by Google

ment de volume du mélange non homogène a une certaine quantité de mouvement.

Un second point important à noter, c'est que la notion même de pression propre à l'un des gaz, dans le mélange, n'est simple et nette que si les gaz obéissent à la loi de Dalton, si la pression du mélange est égale à la somme des pressions des gaz composants occupant séparément le même volume à la même température.

3. Dans les expériences, on rencontrera deux difficultés extrêmement sérieuses provenant de l'extrême mobilité du mélange gazeux dans son ensemble sous les moindres forces extérieures, sous les moindres inégalités de pression totale, et de la très grande résistance que chacun des gaz oppose aux mouvements indépendants de l'autre.

Insistons sur ce point : un liquide acquiert, d'après la règle de Torricelli, une vitesse de 1^{m} par seconde lorsqu'il s'écoule par un orifice en mince paroi sous l'influence d'une différence de pression mesurée par une hauteur de 5^{cm} du même liquide; cette évaluation est applicable, au moins comme ordre de grandeur, à l'écoulement du gaz. Ainsi, de l'air acquerrait cette vitesse de 1^{m} par seconde sous l'influence d'un excès de pression de $\frac{1}{160000}$ d'atmosphère.

D'autre part, pour faire diffuser de l'hydrogène dans l'air, chacun d'eux étant à la pression d'une demi-atmosphère, avec la même vitesse relative de 1^{m} par seconde, il faudrait que la chute de pression de l'hydrogène atteignît 70 atmosphères par centimètre de longueur environ; sous la pression totale d'une atmosphère, il faudrait trouver l'air pur d'un côté à $\frac{1}{14}$ de millimètre (70^{μ}) et l'hydrogène pur de l'autre côté à la même distance.

Pour obtenir la vitesse de diffusion de 1^{cm} par seconde, il faudrait trouver l'hydrogène pur à $1^{cm},4$ d'un côté, l'air pur à $1^{cm},4$ de l'autre côté.

Or, une vitesse d'ensemble de 1^{cm} par seconde serait produite par un excès de pression dû à $0^{cm},0005$ de hauteur du même gaz, ou, ce qui revient au même, par une différence de température de 0,14 degré entre deux colonnes de gaz de 1^{cm} de hauteur.

Ces nombres montrent quel degré extraordinaire d'uniformité de pression et de température il faut obtenir pour pouvoir affirmer qu'on réalise la diffusion pure.

Digitized by Google

4. De ces remarques il résulte donc que l'étude de la diffusion libre à une température autre que celle de la salle d'expériences sera extrêmement difficile. En fait, les remarquables expériences de von Obermayer n'ont pu être exécutées qu'entre $-21^\circ,5$ et $+51^\circ$. Elles ont confirmé ce que l'étude de la viscosité a appris avec beaucoup plus de précision, à savoir que les propriétés des gaz sont intermédiaires entre celles du milieu constitué par de petites balles élastiques dures (théorie cinétique pure) et celles du milieu formé de points matériels qui se repoussent en raison inverse de la cinquième puissance de la distance (théorie dynamique de Maxwell).

La loi de la pression a été contrôlée d'abord par Loschmidt, puis, pour les vapeurs, par Winkelmann, et n'est pas douteuse. On a donc

$$D = D_0 \frac{760}{H} \left(\frac{\theta}{273}\right)^n.$$

Pour l'acide carbonique et l'air à la température ordinaire, n est à peine inférieur à 2 (1,97); pour les gaz éloignés de leur point critique, n paraît être égal à 1,75.

5. A la température de la salle, l'uniformité de pression dans chaque tranche horizontale est réalisée sans peine; les troubles au cours de la diffusion à l'air libre sont extrêmement minimes; j'ai pu enregistrer, par l'emploi du manomètre Tœpler, la diffusion de l'acide carbonique et celle de l'acide sulfureux à l'air libre, sans difficulté. Les petits accidents que l'on remarque sur la courbe ont tous une cause connue et notée au moment même : fermeture brusque d'une porte à un étage inférieur; mouvements de l'opérateur dans la salle, etc.

6. En dehors de ces accidents irréguliers, on remarque sur la courbe un mouvement brusque et considérable au début de la diffusion. Il se produit, du côté du gaz le plus dense, une diminution de pression qui paraît brusque et qui s'éteint en cinq ou six secondes, dix au plus. Toutes les précautions, dans le détail desquelles je ne peux pas entrer ici, tous les changements de montage de l'appareil n'ont rien changé au résultat. Le sens du résultat est celui qui correspond à l'inertie des gaz (*fig.* 1).

Digitized by Google

Sans entrer ici dans une discussion détaillée, je constate donc qu'une variation brusque de pression équivalente à 4^{cm} ou 5^{cm} de hauteur de gaz se produit au moment de la mise en contact des deux gaz dont la pression était la même, et cela malgré toute l'attention portée sur ce point particulier.

Fig. 1.

7. Ce trouble initial est très facile à mettre en évidence par une expérience de cours. Dans une cuve de verre, à faces parallèles, on met une coupelle d'éther; on ferme en appliquant une lame de glace sur les bords rodés de la cuve. Enfin on projette l'ombre du tout sur un ecran voisin. De quelque façon et avec quelque soin que l'on ouvre la cuve, des tourbillons ou des ondes planes, rendus manifestes dans l'ombre par la différence d'indice de l'air et de l'éther, prennent naissance au moment de l'ouverture et descendent lentement dans toute la cuve.

Les enrouiements sont extrêmement beaux lorsqu'on soulève la plaque doucement à l'aide d'une crémaillère; ils sont beaucoup moins marqués lorsqu'on fait glisser lentement la plaque dans son propre plan.

8. En résumé, il est impossible, avec quelque soin que l'on opère, d'ouvrir la communication entre les deux gaz sans produire des mouvements d'ensemble du gaz qui équivalent à un trouble considérable dans le début de la diffusion; ce trouble, qui paraît très difficile à analyser, peut être considéré en gros comme produisant une erreur très notable dans l'origine du temps et une

Digitized by Google

erreur sur la composition initiale. C'est la discussion des expériences qui nous renseignera à ce sujet.

Discussion des expériences de M. Waitz [1].

9. Les expériences les plus importantes à ce point de vue sont celles de M. Waitz, extrêmement soignées et étudiées dans tous leurs détails. La diffusion de l'air dans l'acide carbonique a été suivie par le changement d'indice du mélange à $10^{cm},0$, $20^{cm},1$ et $35^{cm},2$ du plan de l'orifice (méthode optique interférentielle). La cuve rectangulaire de $50^{cm},3$ de hauteur, $50^{cm},3$ de longueur et $7^{cm},1$ de largeur, est ouverte par *soulèvement* d'un couvercle, avec de très ingénieuses précautions pour éviter (disons pour atténuer) les troubles à l'origine.

M. Waitz a publié les résultats détaillés de ses mesures et en a discuté les moyennes. Admettant, comme tous les observateurs l'ont fait jusqu'à présent, que l'origine du temps est bien définie et que l'ouverture se fait sans trouble, il a calculé pour chaque profondeur le coefficient de diffusion, supposé constant, au moyen des formules connues.

A la profondeur x de 10^{cm} jusqu'à moitié de la diffusion, à celle de 20^{cm} jusqu'au tiers, la formule relative au vase indéfini est suffisante :

$$\frac{p_1}{P} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-\gamma^2} d\gamma \qquad \left(y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Le premier membre représente la proportion d'air que la diffusion a fait pénétrer jusqu'à la profondeur x, à l'époque t. Au delà de ces limites, à 10^{cm} et presque dès le début et à 20^{cm} pour la profondeur de 35^{cm}, l'influence du fond se fait sentir et il faut employer le développement en série :

$$\frac{p_1}{P} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum \frac{1}{2n+1} \sin \frac{2n+1}{2} \frac{\pi x}{h} e^{-\left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2}{h^2} Dt}.$$

10. Le résultat de ces calculs, un peu déconcertant, mais en

---

[1] *Wied. Ann.*, t. XVII, p. 201; 1882.

partie conforme aux vues particulières de M. O.-E. Meyer sur la théorie de la diffusion, a été le suivant :

Le coefficient de diffusion a été trouvé variable avec le temps, beaucoup plus grand (0,18) au début de la diffusion (surtout à 10^{cm}) qu'à la fin (0,15). Supposant donc le coefficient variable avec la composition du mélange, M. Waitz en a représenté les valeurs en fonction de la pression partielle de l'air dans le mélange. Chaque profondeur (10^{cm}, 20^{cm}, 35^{cm}) donne un coefficient différent pour la même composition !

A la vérité, le calcul, fait en partant d'une intégrale qui suppose le coefficient constant, n'est pas valable si celui-ci est variable; l'équation à intégrer

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2},$$

dans le cas du coefficient constant, devient, dans le cas du coefficient variable,

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial p_1}{\partial x}\right),$$

et si D ne dépend de x que par p_1,

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial p}\left(\frac{\partial p_1}{\partial x}\right)^2.$$

11. M. Hausmaniger [1], sur le conseil de M. Boltzmann, a repris le calcul des expériences de M. Waitz, au moyen d'une intégrale de l'équation corrigée, dont M. Boltzmann a indiqué la forme dans le cas où le fond du vase est sans influence appréciable. Quatre observations consécutives déterminent le coefficient de diffusion correspondant. Si l'hypothèse que le coefficient dépend de la composition du mélange était exacte, nous devrions trouver la même valeur pour la même composition au moyen des observations faites à différentes distances de l'orifice, et, pour une même distance, par les deux modes de calcul numérique différents que M. Hausmaniger a employés. Voici quelques nombres (C. G. S.)

---

[1] *Wien. Sitz. Ber.*, t. LXXXVI, p. 1073 1882.

Digitized by Google

pour des compositions comprises entre 0 et 0,1 d'air dans l'acide carbonique :

cm 10.....	(α)	0,188	0,188	0,189	0,180	0,177	0,175
	(β)	0,233	0,213	0,207	0,193	0,188	0,185
20.....	(α)	0,157	0,158	0,156	0,155	0,155	0,154
35,4.....	(α)	0,161	0,163	0,159	0,158	0,154	0,152

On voit que les nombres d'une même colonne sont loin d'être égaux.

L'hypothèse que le coefficient de diffusion est une fonction déterminée de la concentration n'est donc pas justifiée.

Il est, notamment, tout à fait singulier d'être conduit à une variation extrêmement rapide pour l'introduction d'un vingtième d'air, et très lente pour les dix-neuf autres vingtièmes.

12. M. Waitz et M. Hausmaniger n'ont fait porter leurs calculs que sur les nombres moyens pour chaque distance; mais M. Waitz a publié les nombres directement observés dans chaque série, et il est facile de s'assurer que les valeurs du début, calculées au moyen des séries individuelles, seraient tout à fait incohérentes. Ces séries sont-elles donc mauvaises? Nous allons voir, au contraire, qu'elles sont excellentes et décisives.

Pour les comparer, je transcris (voir *Appendice*, p. 528) les Tableaux de M. Waitz, en marquant :

1° Le rang de la frange observée (c'est-à-dire la composition du mélange);

2° L'époque moyenne à laquelle cette frange est observée; ce sont les nombres mêmes qui ont servi aux calculs de M. Waitz et de M. Hausmaniger;

3° Au lieu de noter les époques d'observation de cette même frange dans chaque série, je note l'excès de cette époque par rapport à la moyenne.

Aussitôt apparaît le résultat essentiel que voici :

Les résultats de chaque série particulière coïncideront avec la moyenne par un changement de l'origine du temps. Ce fait saute aux yeux si l'on trace les courbes à grande échelle. Il n'y a pas

Digitized by Google

d'irrégularités au cours de chaque expérience, il n'y en a qu'au début. Or toute irrégularité de manœuvre à l'ouverture du couvercle a nécessairement pour effet d'accélérer le mélange; ce trouble une fois passé, la diffusion se poursuivra à peu près comme si l'on avait ouvert, sans trouble, un peu plus tôt qu'en réalité. A toutes les époques observées dans une même série il faudra ajouter, pour tenir compte de ce trouble initial, une constante positive. C'est là une erreur que la moyenne n'élimine pas, car elle ne peut jamais être négative. Cette correction de l'origine du temps pouvant varier de 8 à 10 secondes d'une expérience à une autre, il n'y a aucune raison de supposer qu'elle était nulle dans la série la plus favorisée, et si nous sommes conduits à lui donner une valeur de 15 à 20 secondes, nous n'aurons pas à nous en étonner.

13. Voyons donc si un simple changement de l'origine du temps suffirait, dans le cas d'un coefficient de diffusion constant, à représenter tous les résultats.

Sur les courbes, on voit de suite que la tangente au point d'inflexion est extrêmement bien déterminée; c'est elle qui déterminera le coefficient de diffusion à introduire dans le calcul.

Pour les deux profondeurs 10^{cm}, $20^{cm},1$, l'influence du fond étant alors négligeable, on a, à toute époque,

$$\frac{1}{P}\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\frac{D}{x^2}y^3 e^{-y^2}, \qquad y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}},$$

et, au point d'inflexion,

$$(1)\quad \begin{cases} y^2 = \dfrac{3}{2}, \qquad t = \dfrac{x^2}{6D}, \\ \left(\dfrac{1}{P}\dfrac{\partial p_1}{\partial t}\right)_{max} = \dfrac{4}{\sqrt{\pi}}\dfrac{3}{2}\sqrt{\dfrac{3}{2}}\,e^{-\frac{3}{2}}\dfrac{D}{x^2} = 0,9250\dfrac{D}{x^2}. \end{cases}$$

On a, en ce point d'inflexion, d'après les tables de Houël,

$$\frac{p_1}{P} = 0,0835.$$

Le point de rencontre, bien déterminé, de la tangente au point

Digitized by Google

d'inflexion, avec l'axe des temps, est l'époque

$$(2) \qquad \tau = \frac{x^2}{D}\left(\frac{1}{6} - \frac{0,0835}{0,9250}\right) = \frac{x^2}{D}\,0,0763.$$

14. De ces données on déduit que le point d'inflexion doit se rencontrer entre la 10e et la 11e frange, plus près de la 10e; ce qui est conforme aux observations à 10^{cm} et à $20^{cm},1$.

Les différences successives donnent, sans ambiguïté :

A 10^{cm} : 6,0 à 6,025 sec. par frange.
A $20^{cm},1$: 23,8 à 24 »

de part et d'autre du point d'inflexion.

Le nombre total de franges par substitution d'air à l'acide carbonique étant, à 10^{cm}, 123,72, et, à $20^{cm},1$, 122,86, dans les conditions des expériences, la tangente au point d'inflexion donne

$$\frac{x^2}{D} = 0,9250.6,025.123,72 = 690,$$

$$\frac{x^2}{D} = 0,9250.24.122,86 \quad = 2705.$$

d'où

$D' = 0,1448$ à $0,145$ (10^{cm}; $756^{mm},6$; $16^{\circ},8$).
$D'' = 0,1479$ à $0,1491$ ($20^{cm},1$; $753^{mm},2$; $17^{\circ},5$).

La réduction de D' à la température et à la pression de D'' le fait passer à 0,146.

L'abscisse de la tangente au point d'inflexion, tirée de son inclinaison observée et des époques observées du passage des franges 8, 9, 10, 11, 12, est :

A 0,1 sec. près pour la distance 10^{cm}, 38,0 sec.,
A 0,5 sec. près » $20^{cm},1$, 188,0 sec.

Les valeurs théoriques tirées de la formule (2), qui suppose D constant, en y introduisant les valeurs de $x^2 : D$ fournies par l'inclinaison observée de la tangente au point d'inflexion donnent, pour les mêmes abscisses, 52,7 et 207 sec.

A 10^{cm}, le trouble initial équivaut à une avance de diffusion de $52,7 - 38 = 14,7$ sec.; pour la moyenne des expériences, elle varie, suivant les séries, de 10 à 18 sec.

A $20^{cm},1$, le trouble initial équivaut à une avance de diffusion de

Digitized by Google

207 — 188 = 19 sec.; pour la moyenne des expériences, elle varie suivant les séries de 15 à 24 sec.

Ces avances de diffusion me paraissent tout à fait vraisemblables.

15. Les valeurs du cofficient de diffusion tirées de la pente au point d'inflexion (c'est-à-dire de la 5e à la 16e frange) sont encore un peu différentes d'une série à l'autre; il faut en découvrir la raison.

On admet dans l'intégration que, dès le début de la diffusion, la pression de l'acide carbonique tombe à zéro dans le plan même de l'orifice, au-dessous duquel on compte les distances 10^{cm} et $20^{cm},1$. C'est évidemment là une condition irréalisable; soit que l'acide carbonique s'échappe en se diffusant dans l'atmosphère libre, soit qu'il s'écoule le long du bord du vase (comme fait la vapeur d'éther), les surfaces d'égale concentration ne peuvent pas être jusqu'à l'orifice des plans horizontaux dans un vase de 7^{cm} de large sur 50^{cm} de long. Dans le plan de l'orifice, la pression de l'acide carbonique n'est certainement ni nulle ni uniforme.

En admettant que tout soit déjà régularisé à la profondeur de 10^{cm}, la diffusion s'y produira comme s'il y avait, à quelques millimètres au-dessus de l'orifice réel, un orifice fictif satisfaisant aux conditions théoriques. La hauteur ε de cet orifice fictif, telle que les deux séries à $(10+\varepsilon)^{cm}$ et à $(20,1+\varepsilon)^{cm}$ conduisent au même coefficient de diffusion, est donnée par l'équation

$$0,146\left(\frac{10+\varepsilon}{10}\right)^2 = 0,149\left(\frac{20,1+\varepsilon}{20,1}\right)^2.$$

Cette hauteur est de $0^{cm},21$, et donne pour valeur commune du coefficient de diffusion

$$D = 0,152 \qquad (753^{mm},2;\ 17^{\circ},5).$$

Cette addition de $0^{cm},21$ *pour un orifice de* 7^{cm} *sur* 50^{cm} *est bien plus petite qu'on n'aurait pu s'y attendre.*

Ramené à $751^{mm},5$ et $19^{\circ},0$ (pression et température adoptées par M. Waitz pour ses comparaisons), ce coefficient devient

$$D = 0,154 \qquad (751^{mm},6;\ 19^{\circ}),\quad (5^{e} \text{ à } 15^{e} \text{ frange}).$$

Digitized by Google

Le nombre 0,04857 (heure, mètre) obtenu par M. von Obermayer à 760^{mm}, 0°, réduit en C.G.S., devient 0,1349, et ramené à 751^{mm},6 et 19° est

$$0,155.$$

Un tel accord est tout à fait satisfaisant.

16. Lorsque la diffusion dure depuis longtemps, on peut supposer que l'influence du trouble initial est considérablement atténuée; mais l'erreur d'origine des profondeurs subsiste.

Les diffusions limites, calculées par M. Waitz au moyen des formules ordinaires, d'après les observations faites après huit ou dix minutes de diffusion, doivent donc donner à peu près la même valeur de D que ci-dessus, mais avec une influence de la profondeur. M. Waitz trouve, en effet (751^{mm},6 et 19°),

10^{cm}	(50e à 70e frange).....	0,1513
20^{cm},1	(25e à 60e frange).....	0,1538
35^{cm},2	(20e à 60e frange).....	0,1577

Faisons la correction d'orifice 0^{cm},21 trouvée au dernier paragraphe; il vient

$$0,1513(1+0,042)=0,1576,$$
$$0,1538(1+0,021)=0,1570,$$
$$0,1577(1+0,012)=0,1593.$$

La correction d'orifice déduite des 5e-15e *franges convient donc également pour la diffusion avancée.*

17. On remarquera toutefois que la valeur 0,157 à 0,159 diffère un peu de 0,154; et aussi que les expériences à 35^{cm},2 ne cadrent pas très bien avec les deux autres groupes.

En outre, l'examen détaillé de ces expériences à 35^{cm},2 montre une allure singulière; l'inflexion se produit plus tard que ne l'indiquerait la théorie; la portion sensiblement rectiligne de la courbe est quatre ou cinq fois trop longue.

Rappelons que le faisceau lumineux qui sert à l'étude de la diffusion ne passe pas au milieu de la largeur, 7^{cm}, du vase, mais tout près d'une des parois. C'est ce qui nous explique que la correction de profondeur soit si petite.

Les surfaces d'égale concentration au voisinage de l'orifice sont

Digitized by Google

nécessairement plus hautes au milieu du vase que sur les bords, pour que la diffusion latérale de l'acide carbonique dans l'atmosphère soit possible. Pour 7^{cm} de largeur, un excès de hauteur de quelques millimètres au milieu est bien probable.

Alors la pression d'ensemble du gaz est, à toute profondeur, plus grande au milieu du vase que le long des parois; en conséquence il doit se superposer à la diffusion un mouvement d'ensemble descendant au milieu de la largeur, ascendant le long de chacune des deux parois. Ce courant accélère nécessairement le mélange et conduit à un coefficient de diffusion apparent trop grand ($0,157$ à $0,159 > 0,154$), avec un excès d'autant plus marqué que la couche étudiée est plus profonde, puisque la diffusion propre y est moins rapide ($0,159 > 0,157$). S'il y a quelque chose d'étonnant (*voir* p. 514), c'est que ce trouble n'ait pas acquis plus d'importance dans le vase très large nécessaire pour l'emploi de la méthode optique de M. Waitz.

18. Pour achever cette étude, il reste à s'assurer que le retard de $14,7$ secondes convient bien à toute la diffusion depuis le début, pour la distance 10^{cm}. Adoptant la valeur $x^2 : D = 690$ fournie par la tangente au point d'inflexion, la formule

$$\frac{p_1}{P} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{D}} \frac{1}{2\sqrt{t}}} e^{-\gamma^2} d\gamma$$

permet de calculer l'époque théorique t du passage d'une frange quelconque. On trouve ainsi, en secondes,

	Numéro de la frange.									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Époque calculée.....	49,2	59,5	68,0	75,3	82,2	88,5	95,2	101,0	106,9	103,1
Époque observée....	32,0	43,0	52,1	60,0	66,5	73,1	79,7	86,2	92,2	98,2
Avance de diffusion..	17,2	16,5	15,9	15,3	15,7	15,4	15,5	14,8	14,7	14,9

Ainsi l'avance est peut-être un peu plus grande pour les premiers centièmes d'air substitués à l'acide carbonique que pendant tout le reste de la diffusion. Encore n'est-ce pas certain, car l'écart de 2 secondes sur la première frange ne correspond qu'à une erreur de $\frac{1}{20}$ de frange, qui n'a rien d'impossible.

Digitized by Google

L'accord est tout aussi bon pour la seconde série.

Toutes les particularités, non pas des moyennes, mais des expériences isolées de M. Waitz, s'expliquent par une avance de diffusion de quelques secondes due au mode d'ouverture, et un relèvement de 2^{mm} de l'orifice pour la diffusion externe.

Expériences de M. von Obermayer (1).

19. M. von Obermayer, qui a poursuivi pendant plusieurs années ses recherches sur la diffusion des gaz, dans des appareils très variés, par la pénible méthode de l'analyse chimique, a, lui aussi, rencontré des variations du coefficient de diffusion avec la durée de l'expérience. N'ayant pas réussi à les éliminer par des modifications de technique, lui aussi les a regardées comme réelles. Mais, chose singulière, tandis que le début de la diffusion paraît accéléré dans les expériences de M. Waitz, il paraît retardé dans les expériences de M. von Obermayer.

Voici quelques valeurs de D (heure, mètre) :

(L). *Acide carbonique dans l'air.*

					Moyenne.
min					
10.....	0,0473	0,0467	0,0467	0,0464	0,0468
15.....	0,0474	0,0477	"	"	0,0475
40-45....	0,0485	0,0482	0,0477	"	0,0481
60.....	0,0489	0,0483	0,0483	"	0,0485

(S). *Acide carbonique dans l'air.*

					Moyenne.
h m					
0.30.....	0,0472	0,0464	0,0468	0,0470	0,0468
1. 0.....	0,0475	0,0483	0,0481	"	0,0479
2. 0..... ..	0,0484	0,0486	"	"	0,0484
2.30.....	0,0491	0,0487	"	"	0,0489
3. 0.....	"	"	"	"	0,0484

On remarquera, en outre, qu'il s'agit de variations relatives beaucoup moindres que les variations apparentes de M. Waitz.

Les différents gaz ont montré de grandes inégalités; aucune conclusion ferme n'est proposée par M. von Obermayer au sujet de la cause de ce phénomène.

(1) *Wien. Sitz. Ber.*, t. LXXXI, 1880; t. LXXXV, 1882; t. LXXXVII, 1883.

Digitized by Google

20. Je n'entrerai pas ici dans le détail de la discussion des causes d'erreur de ces expériences. Je me bornerai à des indications qualitatives.

Toutes les expériences de M. von Obermayer sont faites en vase clos.

Dans les expériences marquées (L), faites par la méthode de Loschmidt, les deux gaz occupent, au début de l'expérience, l'un un tube d'acier cylindrique, l'autre un tube d'acier semblable et la lumière du robinet d'acier qui permet de définir le début et la fin de la diffusion; la lumière, de même diamètre que le tube, contient environ un douzième de la masse totale de l'un des gaz. L'ouverture se faisait en tournant le robinet très lentement (4 à 6 sec. pour le quart de tour), de manière à éviter tout remous. Mais alors le début de l'expérience est très différent du début théorique, la diffusion se fait peu à peu par la petite ouverture lentement accrue, et quand l'ouverture est enfin complète, au lieu de deux gaz purs avec une surface de discontinuité, il y a une couche de transition déjà établie. Quelque incertains que soient les essais de théorie du robinet, ils confirment cette manière de voir et permettent d'expliquer le petit écart de $\frac{1}{25}$ entre les expériences courtes et longues.

21. Dans les expériences marquées S, le gaz lourd est contenu dans un tube cylindrique; l'autre traverse avec une vitesse uniforme la très large lumière tangentielle d'un robinet spécial contenu dans une boîte de capacité notable. Le courant lèche ainsi l'ouverture du tube, et l'on suppose dans la théorie que, dès le début, la pression du gaz lourd est annulée à l'orifice du tube par le passage du courant qui entraîne tout.

M. von Obermayer a cru varier assez les conditions de l'expérience pour être certain que cette condition est bien remplie.

Il est facile de s'assurer qu'il n'en est rien. Le débit du gaz léger n'a jamais dépassé 10^{lit} à l'heure (ordinairement 3^{lit} à 5^{lit}) à travers une lumière de robinet de 2^{cm^2} ou 3^{cm^2}. Cela fait moins de 1^{cm} par seconde (ordinairement $0^{cm},2$ à $0^{cm},5$ par seconde). Or, à l'orifice, si la pression du gaz lourd était nulle, sa vitesse par diffusion serait infinie; le gaz doit donc se répandre dans tout l'espace libre autour du robinet.

Digitized by Google

La théorie de la diffusion dans un courant gazeux cylindrique est facile; le gaz extérieur pénètre dans le courant et le remonte d'autant plus profondément que celui-ci est moins rapide. Ce n'est donc pas à l'orifice ouvert par le robinet, mais bien plus haut en arrière, à l'entrée *étroite* du gaz léger dans la chambre du robinet, que le courant, environ cent fois plus rapide, oppose une résistance insurmontable à la diffusion rétrograde du gaz lourd. Or la capacité de cette chambre, où la diffusion se continue en dehors du tube, est d'environ les trois quarts de celle du tube. C'est donc seulement après quelques minutes que le débit par diffusion sera assez ralenti pour que l'entraînement par le courant de gaz léger soit à peu près complet et que les conditions de la formule théorique de calcul soient sensiblement satisfaites. Au début, la diffusion se fait certainement, malgré le courant, à peu près comme si le gaz léger était en repos, c'est-à-dire, comme dans la méthode de Loschmidt, environ deux fois moins vite que ne le suppose la formule de calcul adoptée.

D'ailleurs, l'emploi d'un robinet manœuvré doucement évite toute espèce de remous et l'accélération apparente qui en résulterait:

Avec les appareils de M. von Obermayer, la diffusion initiale est nécessairement trop lente.

Conclusion.

Les excellentes expériences de M. Waitz et de M. von Obermayer ne donnent aucune raison de penser que le coefficient de diffusion de deux gaz dépende de la proportion des gaz dans le mélange ou de toute autre circonstance autre que la température et la pression totale uniformes du mélange.

Les écarts, d'ailleurs de sens opposé, signalés par ces deux expérimentateurs sont facilement expliqués par la construction de leurs appareils et leur mode opératoire. On peut même s'étonner que les expériences puissent être rendues aussi régulières.

Je réserve pour une publication plus étendue l'exposé des problèmes particuliers que suggère la discussion des expériences de M. von Obermayer, ainsi que la critique des vues théoriques de M. O.-E. Meyer, qui me paraissent inexactes. Seul, le mode de

Digitized by Google

raisonnement de Maxwell, qu'on peut d'ailleurs étendre à une loi d'action moléculaire quelconque, me paraît vraiment rigoureux.

APPENDICE.

Tableau des temps écoulés depuis l'origine de la diffusion jusqu'au passage des franges successives dans toutes les expériences faites par M. Waitz à la profondeur de 10^{cm}.

Numéro de la frange.	Moyenne.	I — M.	II — M.	III — M.	IV — M.	V — M.	VI — M.
	m s	+	+	—	—	+	—
1	0.32	5	1	3	4	1	0
	43	5	0	3	3	1	0
	52,1	4,9	—0,6	2,1	2,1	0,9	1,1
	1.00	5,0	0,0	3,0	2,0	1,0	1,0
	6,5	5,5	—0,5	2,5	2,5	1,0	0,5
	13,1	5,9	—0,6	2,6	2,1	0,9	1,1
	19,7	5,8	—0,7	2,7	1,7	0,8	1,7
	26,2	5,8	—1,2	3,2	1,2	0,8	1,2
	32,2	5,8	—1,2	2,7	1,2	0,8	1,2
	38,2	5,8	—1,2	2,7	1,2	0,8	1,2
11	44,3	5,7	—1,3	2,3	1,3	0,7	1,3
	50,3	5,7	—1,3	2,3	1,3	0,7	1,3
	56,6	5,6	—1,1	2,6	1,6	1,4	1,6
	2. 2,6	5,9	—1,6	2,6	1,6	1,4	1,6
	9,0	6,0	—1,0	2,5	2,0	1,0	1,5
	15,0	6,0	—1,0	2,0	2,5	1,0	1,5
	21,7	5,3	—0,7	2,2	1,7	0,8	1,7
	28,2	5,8	—1,2	2,2	1,7	0,8	1,2
	34,7	5,3	—1,7	2,2	1,7	1,3	1,7
	41,4	5,6	—1,4	1,9	1,9	1,1	1,4
21	48,5	5,5	—1,5	2,5	1,5	0,5	1,5
	55,4	6,1	—1,4	2,4	1,4	0,6	1,4
	3. 2,5	5,5	—1,5	2,5	1,5	1,0	1,0
	10,2	5,8	—1,7	2,7	1,2	0,8	1,2
	17,7	5,8	—1,7	2,7	1,2	0,8	0,7
	25,3	5,7	—1,3	2,8	0,8	0,7	1,3
	33,1	5,4	—2,1	2,1	1,1	0,9	1,1
	41,3	5,2	—1,3	2,3	0,8	0,7	1,3
	49,8	5,2	—2,3	1,8	1,3	1,2	0,8
	58,5	5,5	—2,5	2,0	1,5	1,5	1,0

Digitized by Google

Numéro de la frange.	Moyenne.	I — M.	II — M.	III — M.	IV — M.	V — M.	VI — M.
	m s	+	+	—	—	+	—
31	4. 7,0	5,5	—2,0	2,0	1,5	1,0	1,0
	16,2	5,8	—2,2	2,2	1,2	1,3	1,7
	25,7	5,4	—2,2	2,2	0,7	1,3	1,7
	35,3	5,7	—2,3	2,3	1,3	1,7	1,3
	45,2	5,8	—1,2	2,2	2,2	1,3	1,2
	55,4	5,6	—1,4	1,9	1,4	0,6	1,4
	5. 6,1	4,9	—1,1	2,1	1,6	1,4	1,6
	16,7	5,3	—1,7	1,7	1,7	1,3	1,7
	27,9	5,1	—1,9	1,4	1,4	1,1	1,4
	39,7	5,3	—1,7	1,7	1,7	0,8	0,7
41	51,7	5,3	—1,7	2,2	2,2	2,3	1,7
	6. 4,9	5,8	—1,7	3,2	2,2	1,8	0,7
	17,0	6,0	—2,0	3,0	2,0	2,0	1,0
	30,5	5,5	—1,5	3,0	1,5	1,5	1,0
	44,4	5,6	—1,4	2,9	1,4	1,6	1,4
	58,7	5,8	—1,7	2,7	1,7	1,8	1,7
	7.13,2	5,8	—1,2	2,7	1,2	1,8	1,7
	28,6	5,4	—1,6	2,6	1,1	2,4	1,6
	44,6	5,4	—1,6	2,6	1,6	1,9	1,6
	8. 0,9	6,1	—0,9	2,9	1,9	1,6	1,9
51	8.18,2	5,8	—1,2	2,8	2,2	2,8	2,2
	36,2	5,3	—1,2	2,2	1,2	2,8	3,2
	55,0	5,0	—1,0	3,0	1,0	3,0	3,0
	9.14,3	4,7	—1,3	2,3	1,3	3,7	3,3
	34,5	4,5	—1,5	2,5	1,5	3,5	2,5
	55,3	4,7	—2,3	2,3	1,3	3,7	2,3
	10.17,3	4,7	—0,3	2,3	1,3	1,7	2,3
	40,8	5,2	—0,8	3,8	0,8	3,2	2,8
	11. 5,1	5,4	—0,1	4,1	2,1	2,9	2,1
	30,5	5,5	—0,5	3,5	2,5	2,5	1,5
61	55,0	"	+1,0	3,0	2,0	4,0	0,0
	12.23,2	"	—0,2	3,2	0,2	2,8	+0,8
	52,6	"	—0,6	3,6	0,6	3,4	+1,4
	13.23,4	"	+0,6	3,4	1,4	2,6	+1,6
	55,4	"	+0,4	4,2	1,4	2,6	+3,6
	14.29,0	"	0,0	5,0	2,0	3,0	+4,0
	15. 4,2	"	—1,2	6,2	0,2	2,8	+4,8
	42,4	"	—0,4	4,4	+0,8	2,6	+1,6
	16.22,8	"	—1,8	3,8	—0,8	4,2	+2,2
	17. 4,0	"	—2,0	4,0	—1,0	4,0	+3,0

Digitized by Google

P	avant.....	754,8	755,4	760,2	758,4	756,5	754,9
	après.....	755,0	755,5	760,0	758,4	756,1	754,5
T — 273)	avant....	16°,8	16°,8	16°,5	16°,6	16°,4	16°,6
	après.....	17°,1	17°,0	16°,9	16°,9	16°,8	16°,9

Observations. — Les différences sont remarquablement régulières jusqu'à la 60e frange.

L'irrégularité des différences relatives aux dix dernières franges provient manifestement de deux causes : 1° l'arrêt de la première série, qui avait une différence régulière de + 5,5; de ce fait la moyenne inscrite devient trop faible de 1,1 à partir de la 61e frange; 2° en outre, les différences successives pour la moyenne 25,5; 25,3; 25,4; 25,5; 28,2; 29,4; 29,8; 32; 35,2; 38,2; 40,4; 41,2 présentent des irrégularités de même ordre; il est à présumer que les lectures ont été un peu incertaines. Il faut remarquer, d'ailleurs, que dans cet intervalle 2 secondes de temps correspondent à $\frac{1}{20}$ de frange, et n'ont rien d'inadmissible.

Digitized by Google

OSMOSE.

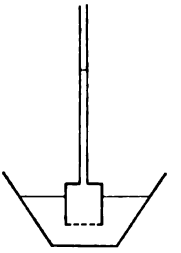
PAROIS SEMI-PERMÉABLES;

PAR JEAN PERRIN,

CHARGÉ DU COURS DE CHIMIE PHYSIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

1. Si l'on plonge dans de l'eau pure la partie inférieure d'un tube vertical, ouvert en haut, fermé en bas par une vessie, et contenant de l'alcool pur, on peut déceler au bout de très peu de temps la présence d'alcool dans le liquide extérieur au tube et la présence d'eau dans le liquide intérieur (*fig.* 1). *De la matière*

Fig. 1.



a traversé la paroi pourtant exempte de trous qui sép les deux liquides : on dit qu'il y a eu *osmose*.

Un nombre immense de phénomènes semblables ont été vés; en particulier, l'osmose s'est révélée comme ayant portance capitale dans le fonctionnement des organism par voie d'osmose, par exemple, que s'effectuent la re

Digitized by Google

la nutrition, les différentes sécrétions. Tout progrès dans la connaissance des lois de l'osmose pourra donc avoir, indépendamment de son intérêt théorique, une importance pratique énorme.

En fait, malgré de très nombreuses recherches sur lesquelles l'oubli s'est justement fait, aucun progrès sérieux ne fut réalisé jusqu'au moment où la notion de *paroi semi-perméable* s'introduisit dans la Science (¹). Aussi convient-il tout d'abord d'éclaircir cette notion.

2. Revenons à l'exemple donné précédemment et voyons comment s'effectue le passage de l'alcool et de l'eau au travers de la membrane qui les sépare. On s'aperçoit tout de suite qu'au début l'eau pénètre dans le vase plein d'alcool beaucoup plus vite que l'alcool n'en sort; le niveau liquide s'élève donc à l'intérieur de ce vase; la pression n'est, dès lors, plus la même de part et d'autre de la membrane de séparation; elle est devenue plus grande du côté de l'alcool, en sorte que la membrane se gonfle vers l'extérieur.

Poursuivons l'observation; la pression d'origine osmotique ainsi développée dans le vase continue d'abord à croître, passe par un maximum, puis décroît et tend enfin vers zéro en même temps que le liquide extérieur devient identique au liquide intérieur; après quoi, naturellement, le système reste en équilibre. Il importe de remarquer qu'aucun des états antérieurs ne représente un état d'équilibre.

Nous pouvons imaginer qu'on réalise une paroi qui laisserait passer l'eau encore plus facilement et l'alcool plus difficilement, en sorte que, par exemple, il faudrait attendre plusieurs jours avant de pouvoir déceler avec certitude la présence d'alcool dans le liquide extérieur.

Enfin, passant en quelque sorte à la limite, nous pouvons imaginer une paroi qui, laissant toujours passer l'eau, apporterait un obstacle insurmontable au passage de l'alcool. Nous allons voir que de telles parois peuvent être réalisées. On les appelle parois *semi-perméables*. Une question se pose aussitôt : A quel moment

---

(¹) Les beaux travaux de Graham sur la séparation par dialyse des matières colloïdales peuvent eux-mêmes être considérés comme ayant mis en évidence une certaine classe de parois semi-perméables.

Digitized by Google

l'osmose, qui se produit au travers d'une semblable paroi, cessera-t-elle? Tout à l'heure elle se poursuivait jusqu'à ce que les deux liquides séparés par la paroi fussent devenus identiques. Mais cette identification n'est plus possible si l'alcool ne peut sortir de la cellule; d'autre part, on ne peut guère admettre que de l'eau entre indéfiniment dans la cellule; à quel moment cessera-t-elle d'y entrer? Quelle sera la valeur limite de la pression alors atteinte? Enfin l'état du système sera-t-il alors un état d'équilibre, de façon de l'eau sorte de la cellule si l'on dépasse artificiellement cette valeur limite?

La réponse va nous être donnée par les expériences mêmes qui prouvent l'existence de parois semi-perméables. Nous allons rappeler ces expériences.

3. *Parois semi-perméables en milieu gazeux.* — Dans le cas des gaz, plus simple que celui des liquides, on possède au moins un exemple remarquablement net de paroi semi-perméable. Le platine, perméable à l'hydrogène dès qu'il est chauffé au-dessus du rouge, reste rigoureusement imperméable à l'oxygène ou à l'azote. Quand deux masses gazeuses contenant de l'hydrogène sont séparées par une cloison de platine incandescent, l'hydrogène traverse la paroi dans un sens tel que les concentrations (¹) de l'hydrogène, de part et d'autre de la paroi, tendent à s'égaliser, l'osmose s'arrêtant seulement quand ces concentrations sont égales, la pression totale s'étant, par suite, accrue du côté vers lequel l'hydrogène a passé.

Le platine incandescent est donc bien une paroi semi-perméable, paroi vraiment parfaite, au degré actuel de précision possible, ainsi qu'il résulte d'expériences de M. Villard. Si, par exemple, on porte au rouge un petit tube creux de platine, fermé à un bout, et soudé par son extrémité ouverte à une ampoule de verre emplie d'hydrogène pur, cet hydrogène passe dans l'atmosphère et l'ampoule se vide graduellement, devenant successivement ampoule de Geissler et de Crookes jusqu'à ce qu'enfin la décharge électrique refuse d'y passer, la pression dans l'ampoule s'étant ainsi certainement abaissée au-dessous du dix-mil-

(¹) Masse par unité de volume.

Digitized by Google

lionième d'amosphère. Ainsi, pour une différence de pression inférieure à cette valeur, l'hydrogène sort encore du tube, alors que l'oxygène et l'azote extérieurs ne rentrent absolument pas, car, s'ils rentraient, la décharge électrique pourrait passer (1).

On doit encore à M. Villard d'avoir signalé une autre substance, le quartz, qui, chauffée au-dessus du rouge, se comporte comme le platine, laissant passer l'hydrogène à l'exclusion de tout autre gaz étudié (2).

Citons enfin un exemple très suggestif de paroi semi-perméable donné par M. Nernst (3), qui, sans conduire à une réalisation aussi rigoureuse que dans le cas précédent, a le grand avantage de se prêter à une généralisation méthodique. Fermons par une vessie mouillée une cellule pleine d'air à la pression atmosphérique et plongeons cette cellule, supposée munie d'un manomètre, dans du gaz ammoniac, également sous la pression atmosphérique. La vessie peut être considérée comme servant seulement à donner une certaine rigidité à une pellicule d'eau séparant les deux gaz. Dès lors, en raison de sa grande solubilité dans l'eau, de grandes quantités de gaz ammoniac seront entrées dans la cellule avant qu'il en soit sorti une portion appréciable d'oxygène ou d'azote qui sont très peu solubles dans l'eau. L'entrée du gaz ammoniac dans la cellule s'arrêtera d'ailleurs aussitôt que les concentrations de ce gaz à l'extérieur et à l'intérieur seront les mêmes, en sorte que la pression dans la cellule sera devenue sensiblement égale à deux atmosphères, ce que l'expérience vérifie.

Sans qu'il y ait lieu d'insister davantage, cet exemple montre comment il semble légitime d'admettre qu'en s'aidant de recherches méthodiques sur la solubilité des gaz dans les liquides on puisse arriver à réaliser une paroi perméable à un gaz A choisi quelconque et imperméable à un autre gaz B également quelconque.

---

(1) Réciproquement, quand on chauffe le platine dans la flamme d'un brûleur Bunsen, où se trouve toujours de l'hydrogène libre, cet hydrogène rentre. M. Villard a utilisé cette double propriété pour la régulation de la pression dans les tubes de Crookes (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1413; 1898).

(2) Il est évidemment remarquable que l'hydrogène se comporte de la même manière vis à-vis du quartz et du platine. Cela tient-il à sa faible masse moléculaire ?

(3) *Theoretische Chemie*, p. 102.

Digitized by Google

L'osmose au travers d'une telle paroi s'arrêtera d'ailleurs dès que le gaz A possédera la même concentration des deux côtés de la paroi, sans qu'on ait à se préoccuper de la concentration des autres gaz.

Cette règle serait probablement vérifiée au même degré de rigueur que la loi du mélange des gaz. Nous allons voir qu'elle n'est plus du tout exacte dans le cas des mélanges liquides.

4. *Parois semi-perméables en milieu liquide.* — On doit à des biologistes d'avoir montré que de telles parois peuvent exister, soit qu'on les trouve toutes réalisées dans la nature, soit qu'on ait à les réaliser artificiellement. Citons d'abord les beaux travaux par lesquels on a établi que le protoplasme des cellules vivantes est limité par une membrane facilement perméable à l'eau et à certaines substances, mais tout à fait imperméable pour d'autres substances, d'ailleurs variables suivant la nature des cellules.

Depuis longtemps, on avait constaté que le protoplasme des cellules se contracte quand on le place dans des solutions salines concentrées. De Vries supposa que ces contractions pouvaient être dues à un phénomène d'osmose. De même, si l'on plonge dans l'alcool un gobelet plein d'eau pure et fermé par une vessie, cette dernière se creuse en même temps que de l'eau sort du gobelet. Seulement, dans ce cas, si l'on attend assez longtemps, la vessie finit par revenir à sa position initiale; au contraire, le protoplasme contracté ne reprend pas son volume initial; pour qu'il le reprenne, il faut, par exemple, remettre les cellules dans la solution d'où on les a retirées.

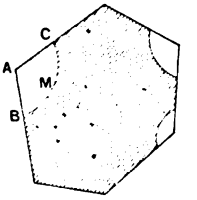
Faute de points de repère, la contraction ne se constate pas toujours facilement, surtout quand elle est faible. Il faudrait avoir un dessin donnant le contour primitif du protoplasme. Le dessin est tout réalisé quand on opère avec des cellules végétales. En effet, chaque cellule végétale sécrète une cloison de cellulose rigide qui marque le contour du protoplasme. Cette cloison, qui sert de support à la cellule, se comporte comme un feutrage grossier et laisse passer absolument toutes les substances en dissolution.

Plaçons une pareille cellule dans une solution saline concentrée. Si le protoplasme est enveloppé d'une membrane perméable à l'eau, imperméable au sel, de l'eau abandonnera par osmose le

Digitized by Google

protoplasme qui se rétractera, entraînant avec lui cette membrane, et laissera un vide, tel que ABMC (*fig.* 2), le séparant de la cloison de cellulose.

Fig. 2.



Il y aura eu *plasmolyse* de la cellule (1). La plasmolyse est forte quand on place les cellules étudiées dans une solution très concentrée; en diminuant graduellement cette concentration, on voit la plasmolyse diminuer, enfin s'annuler pour une concentration qu'on peut facilement déterminer à $\frac{1}{20}$ près : la solution est alors dite *isotonique* avec les cellules étudiées.

Qu'arrive-t-il si l'on diminue encore la concentration? On prévoit que le passage de l'eau par osmose doit changer de sens : la cellule va se gonfler au lieu de se contracter; si, enfin, la concentration devient assez faible, le gonflement pourra être assez grand pour rompre la paroi de la cellule et répandre son contenu dans le liquide.

C'est ce que l'expérience vérifie de la manière la plus nette, comme l'a montré Hamburger, dans ses études sur les globules rouges du sang (2).

Prenons du sang défibriné : c'est à peu de chose près une solution de sel marin sensiblement incolore (comme on peut s'en assurer par une filtration), tenant en suspension des globules rouges. Si nous mettons une goutte de ce sang dans une solution

(1) Ces phénomènes de plasmolyse signalés par de Vries sur les cellules du *Tradescantia discolor* (Iridées), puis reproduits avec différentes bactéries, ont également été reproduits avec des cellules animales par M. Mouton, qui a étudié à ce point de vue les amibes enkystés : la paroi du kyste sert, comme la cellulose, à donner le contour initial du protoplasme. (La plasmolyse se fait, d'ailleurs, beaucoup plus vite qu'avec les cellules du *Tradescantia,* ce qui donne aux recherches plus de facilité et plus de certitude.) (*Comptes rendus,* t. CXXV, p. 407; 1898.)

(2) *Zeitschr. phys. Chemie,* t. VI, p. 319; 1890.

Digitized by Google

de sel marin qui ne soit pas moins concentrée, il ne se produit rien : la solution reste incolore; mais, si l'on met une goutte de sang dans une solution de sel marin très peu concentrée ou dans de l'eau pure, les globules se distendent, éclatent, le principe colorant rouge qu'ils renferment se répand dans l'eau, où il est soluble, en sorte que l'on a obtenu un liquide coloré en rouge qui reste coloré même après filtration (1).

On est bien forcé d'admettre, après cette expérience, que chaque globule rouge est enveloppé d'une membrane perméable à l'eau et tout à fait imperméable au principe colorant contenu dans le globule : si, en effet, elle lui était perméable, ce principe, qui est soluble dans l'eau, comme le montre la dernière expérience, la colorerait nécessairement.

Nous saisissons du même coup sur le vif un procédé par lequel une cellule peut conserver à son intérieur un principe pourtant soluble dans l'eau, au moyen d'une paroi semi-perméable dont elle fait un moyen de défense contre les variations de composition du milieu extérieur.

Ce fait paraît très général. Citons encore, sans insister, dans le même ordre d'idées, les expériences de Büchner sur la fermentation de l'eau sucrée en présence des globules de levure de bière. Cette fermentation comprend deux stades : le sucre se transforme d'abord en glucose et lévulose, puis ces matières se transforment à leur tour en alcool et gaz carbonique.

On savait déjà que la première partie de cette fermentation, dédoublement en glucose et lévulose, se produisait sous l'action d'une diastase, la sucrase, sécrétée par la levure. Toute tentative faite pour rechercher, dans le milieu où baignaient les globules, un autre principe provoquant la seconde réaction était restée infructueuse. Büchner eut l'idée de chercher dans le globule de levure lui-même; et en effet, après avoir broyé ces globules, il eut la satisfaction d'en extraire un liquide qui, après filtration au filtre Pasteur, avait la propriété de provoquer la transformation du glucose en alcool et acide carbonique. La diastase alors agissante,

(1) Si, comme il paraît vraisemblable, la paroi qui limite le protoplasma est liquide, la rupture se produirait par amincissement de la paroi, comme il arrive pour une bulle de savon trop gonflée, et pour les mêmes raisons.

Digitized by Google

la *zymase,* se trouvait donc, avant le broyage des globules, séparée de l'extérieur par une paroi imperméable.

Rappelons enfin que, dans le même ordre d'idées, Koch a réussi, par un écrasement méthodique des bacilles de la tuberculose, à en extraire une substance soluble, et cependant qu'on ne peut extraire de la solution où vivent les bacilles, ce qui entraîne encore l'existence d'une paroi semi-perméable appropriée à cette substance.

Ces exemples, dont le nombre va sans cesse en croissant, suffisent déjà à montrer que la nature réalise spontanément des parois semi-perméables extrêmement variées et que ces parois jouent dans les différents organismes un rôle très important.

5. *Parois semi-perméables artificielles.* — Il n'en est pas moins très désirable de pouvoir réaliser artificiellement de semblables parois, pour pouvoir opérer avec des récipients plus grands que les cellules et par suite plus maniables, et surtout pour pouvoir mesurer les pressions développées au moment où l'équilibre s'établit. Il serait également désirable de ne pas se borner aux solutions aqueuses. On ne peut malheureusement citer jusqu'ici qu'une seule tentative qui ait complètement réussi, tentative due aux botanistes Traube et Pfeffer : le premier ayant indiqué des substances pouvant jouer le rôle de parois semi-perméables et le second ayant réussi à leur donner une rigidité assez grande pour permettre des mesures de pression.

L'observation fondamentale de Traube peut être résumée comme il suit : Si l'on amène une solution de sulfate de cuivre au contact avec une solution de ferrocyanure de potassium, en évitant d'agiter, on voit se former une peau très délicate de ferrocyanure de cuivre, peau qui laisse facilement passer l'eau, mais qui ne laisse passer que très difficilement la plupart des autres sels, comme Traube le montra par des expériences qu'il est inutile de rapporter ici.

Il s'agissait d'empêcher les déplacements de cette peau de ferrocyanure, même pour des différences de pression considérables. Pfeffer y arriva en provoquant la formation du précipité à l'intérieur des canaux extrêmement étroits qui sillonnent la porcelaine poreuse, comme on peut le faire en plongeant dans une solution de sulfate de cuivre un vase de pile empli d'une solution de ferro-

Digitized by Google

cyanure. Après de nombreux et pénibles efforts il put réaliser ainsi des cellules artificielles capables de supporter de fortes différences de pression sans déplacement du ferrocyanure précipité dans les canaux.

Par le moyen de mastiquages, on peut assez facilement munir une telle cellule d'un petit manomètre à air comprimé, puis l'emplir exactement d'une solution quelconque.

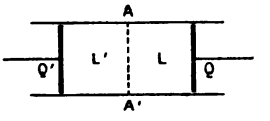
Si alors on la plonge dans l'eau distillée, on pourra reprendre avec précision l'expérience représentée schématiquement par la *fig.* 1. Supposons par exemple qu'on opère avec de l'eau sucrée. On constate que la pression monte dans la cellule : il entre donc de l'eau; même après plusieurs jours, on ne peut déceler aucune trace de sucre à l'extérieur; il ne sort donc pas de sucre: La paroi est donc bien une paroi semi-perméable. Après quelque temps l'excès de la pression du liquide intérieur sur celle du liquide extérieur prend une valeur limite. C'est cette valeur limite qui définit ce qu'on nomme la *pression osmotique*.

Par exemple avec une solution contenant 6 pour 100 de sucre, à la température ordinaire, l'excès de pression du liquide intérieur est de 4 atmosphères : on dira que la pression osmotique de la solution est égale à 4 atmosphères.

Élevons la température : la pression osmotique grandit; rétablissons la température initiale : la pression osmotique se met à décroître et reprend exactement sa valeur initiale. C'est là un fait très important, montrant qu'il s'agit bien d'un équilibre véritable.

6. Bref, les expériences de Pfeffer peuvent être résumées par le schéma suivant (*fig.* 3) :

Fig. 3.



Un corps de pompe cylindrique porte en AA', fixée à sa paroi, une plaque de porcelaine poreuse imprégnée de ferrocyanure de cuivre. Entre cette plaque et le piston mobile Q se trouve de l'eau sucrée L; de même entre la plaque A et le piston mobile Q' se trouve de l'eau pure L'. Soit de plus p' la pression qui agit sur le

Digitized by Google

piston Q′, c'est-à-dire la pression de l'eau pure. Alors, sauf pour une pression p bien déterminée, le piston Q ne restera pas immobile : si la pression qui agit sur lui est inférieure à p, il se meut de gauche à droite et de l'eau passe dans le même sens; si cette pression est supérieure à p il se meut de droite à gauche. *Cette différence* $(p - p') = P$, *qui caractérise l'équilibre entre les deux pistons, est la pression osmotique de l'eau sucrée.*

Il n'y a rien là de mystérieux, mais seulement l'expression d'un fait expérimental parfaitement précis. C'est en discutant le mécanisme par lequel s'établit la pression osmotique, en cherchant par exemple si cette pression est due à une attraction du dissolvant sur le corps dissous, ou à une action directe des molécules de ce dernier, qu'on a fait naître des obscurités étrangères à la question. Une telle discussion peut être regardée comme utile ou comme inutile, mais elle ne doit, en aucun cas, entraîner d'incertitude sur la définition de la pression osmotique.

Ainsi, quand on dit que la pression osmotique d'une solution est P, il doit être bien entendu que cette expression résume une expérience analogue à la précédente, soit que cette expérience ait été faite réellement, soit qu'on la considère seulement comme possible.

7. Il est en effet nécessaire d'énoncer avec franchise un postulat, un principe, si l'on préfère, qui intervient de façon plus ou moins explicite dans les démonstrations des lois les plus importantes de la Chimie physique. Ce postulat est le suivant :

Étant donné un mélange homogène contenant les corps A et B supposés quelconques, on aura toujours le droit de raisonner comme si l'on pouvait réaliser une paroi perméable à A et imperméable à B, au sens qui a été précisé plus haut.

Si l'on songe au petit nombre de parois semi-perméables effectivement réalisées, ce postulat pourra paraître hasardé. Mais son énoncé ne contient aucune obscurité. Comme pour tous les postulats directement invérifiables, on se préoccupe de savoir si l'expérience est en accord avec les conclusions qui en résultent : disons de suite que, jusqu'à présent, si loin qu'on ait poussé l'application de ce principe, on ne s'est jamais heurté à aucune con-

Digitized by Google

tradiction, en sorte qu'il a déjà fait ses preuves comme outil de recherche.

8. *Théorie de Nernst.* — On peut, du reste, suivant la très importante observation de M. Nernst [1], justifier cette généralisation en rapportant, comme dans le cas des gaz, l'origine de la perméabilité élective à une question de plus ou moins grande solubilité. Pour fixer les idées, M. Nernst a indiqué le modèle suivant de paroi semi-perméable en milieu liquide :

Une cellule, munie d'un manomètre et fermée à sa partie inférieure par une vessie mouillée, est remplie par un mélange d'éther et de benzène; on la plonge dans de l'éther (saturé d'eau), on voit aussitôt la pression monter : il se réalise une pression osmotique.

L'explication est simple. Le benzène est pratiquement insoluble dans l'eau : il restera donc à l'intérieur de la cellule ; au contraire, l'éther soluble dans la pellicule d'eau portée par la vessie pourra entrer dans la cellule et y causer un accroissement de pression.

Mais, si l'on voit bien ainsi que l'éther *peut* entrer dans la cellule, on ne voit pas qu'il *doit* y entrer, ni surtout à quel moment il cessera d'y entrer. Si la perméabilité de la paroi entrait seule en jeu, il pourrait tout aussi bien sortir qu'entrer.

Pour compléter le raisonnement, M. Nernst utilise une heureuse généralisation qui lui est également due. De même que la tension de vapeur d'un liquide s'abaisse quand on y dissout un corps quelconque, de même la concentration de dissolution d'un corps C dans un corps K devient plus faible quand on dissout dans le corps C un troisième corps C'. Par exemple, l'éther additionné de benzène est moins soluble dans l'eau que l'éther pur.

Cela posé, soit AA, BB (*fig.* 4) une portion, ayant pour épaisseur AB, de la paroi semi-perméable qui sépare l'éther S et l'éther Σ additionné de benzène, S et Σ étant primitivement sous la même pression.

Soient, sous cette pression, c la concentration de dissolution de l'éther dans la matière qui forme la paroi et c' la concentration de dissolution de l'éther additionné de benzène dans la même

---

[1] *Zeitschr. phys. Chemie,* t. VI, p. 37; 1890.

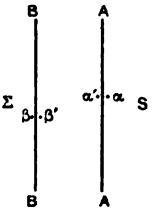
Digitized by Google

matière. Nécessairement on a, d'après la remarque précédente,

$$c' < c.$$

Soient α, α' deux points infiniment voisins de la surface de séparation AA et de même, β, β' deux points infiniment voisins de BB.

Fig. 4.



Il ne peut pas y avoir équilibre, sans quoi la concentration de l'éther dissous dans un même dissolvant, la paroi, à ce moment homogène, serait c en α' et c' en β'. On voit donc, par un raisonnement analogue à celui qui sert pour expliquer la distillation, que de l'éther doit passer de la droite vers la gauche, en sorte que la pression dans la cellule Σ doit grandir (¹), puisque le benzène, insoluble dans la paroi, ne peut la traverser.

Cette théorie des parois semi-perméables paraît bien être la plus satisfaisante. Elle a, de plus, le très grand avantage de suggérer un moyen défini pour la recherche méthodique de parois semi-perméables. Je crois cependant devoir rappeler la théorie suivant laquelle ces parois fonctionneraient comme des cribles, laissant passer les petites molécules et arrêtant les autres. Il n'est, en somme, pas impossible que, en certains cas, cette explication soit supérieure à l'autre. Il y a au moins un cas dans lequel il en est vraisemblablement ainsi : c'est celui des solutions colloïdales, qui

(¹) Il semble que ce mouvement doive se poursuivre jusqu'à ce que la concentration de l'éther soit la même en α' et β' et par suite égale à c. On arriverait donc à l'énoncé suivant : *La pression osmotique d'une solution est l'accroissement de pression que doit subir cette solution pour que la concentration de dissolution du dissolvant, dans une substance d'ailleurs quelconque, redevienne égale à celle du dissolvant pur.* Mais cette proposition, d'ailleurs facile à vérifier, ne doit pas être entièrement rigoureuse, car au moment de l'équilibre la paroi est inégalement tendue, n'est donc plus homogène et par suite la concentration de l'éther peut y être différente en deux points différents.

Digitized by Google

ne peuvent, comme on sait, traverser les dialyseurs en papier parchemin.

9. *Importance théorique des parois semi-perméables.* — Les considérations qui précèdent peuvent montrer ce qu'il y a d'expérimental et ce qu'il y a d'hypothétique dans la notion de paroi semi-perméable; elles font peut-être entrevoir l'intérêt biologique de cette notion; à coup sûr elles ne suffiraient pas pour faire comprendre le rôle capital que jouent les parois semi-perméables dans les théories physico-chimiques. On peut dire que le mérite d'avoir compris ce rôle et de l'avoir mis en lumière revient entièrement à Van't Hoff.

Bien des savants déjà avaient instinctivement rapproché les solutions étendues et les gaz; on sentait qu'il y avait là des analogies profondes, mais ces comparaisons restaient sans grand intérêt tant qu'on ne pouvait étendre aux solutions l'équation caractéristique $pv = RT$, qui joue un si grand rôle dans la théorie des gaz.

Par un trait de génie, Van't Hoff comprit que la pression osmotique jouait dans les solutions le rôle que joue la pression dans les gaz. Rappelons comment on peut déduire cette proposition capitale de la discussion des expériences de Pfeffer.

Pfeffer avait trouvé que, pour une même substance, la pression osmotique est proportionnelle à la concentration. Elle est donc en raison inverse du volume occupé par une même masse de corps dissous, ce qui donne l'équation de Boyle-Mariotte

$$PV = K.$$

Les mesures de Pfeffer portaient sur un petit nombre de substances. En opérant sur des cellules vivantes, de Vries étendit le nombre de ces vérifications. Il démontra que si deux solutions sont isotoniques par rapport à une certaine espèce de cellules, c'est-à-dire ont même pression osmotique, il faut les diluer dans le même rapport pour les rendre isotoniques vis-à-vis d'une autre espèce de cellule, c'est-à-dire pour leur faire prendre une même autre pression osmotique. Si donc la loi de Boyle-Mariotte est établie pour la première de ces deux substances par les expériences de Pfeffer, elle devra dès lors être applicable à la seconde.

Restait à retrouver la loi de Gay-Lussac, relativement à l'in-

Digitized by Google

fluence de la température. Pfeffer avait fait des mesures, mais s'était borné là, reconnaissant seulement qu'à volume constant la pression osmotique variait dans le même sens que la température. Van't Hoff reconnut immédiatement, sur ces mesures, que cette pression était sensiblement proportionnelle à la température absolue. C'était la loi de Gay-Lussac.

Ici, comme dans le cas précédent, la loi étant bien établie pour une substance déterminée, le sucre, par exemple, peut être étendue à d'autres substances en utilisant des cellules vivantes pour reconnaître l'isotonie.

La combinaison des deux lois donnait dès lors une équation caractéristique du type

$$PV = \rho T,$$

ρ étant une constante. Cette constante se trouve numériquement égale à la constante R des gaz parfaits; la généralisation attendue se trouvait donc expérimentalement établie. En ce qui concerne l'influence de la température, la confiance dans les expériences peu nombreuses de Pfeffer doit être augmentée par ce fait que des nombres, mesurés par lui sans aucune idée préconçue, se trouvèrent cadrer exactement avec les idées de Van't Hoff.

Je ne puis détailler ici toutes les conséquences qu'on a pu déduire de l'assimilation des gaz aux solutions; rappelons seulement que les lois de Raoult sur l'abaissement de la pression de vapeur et l'abaissement du point de congélation des solutions, ainsi que la loi par laquelle Van't Hoff a relié la chaleur de fusion et cet abaissement, se déduisent de l'équation caractéristique

$$PV = RT,$$

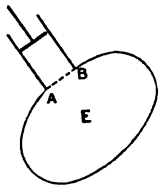
jointe au principe de Carnot. C'est là une garantie précieuse de l'exactitude de cette équation et de la puissance que peut avoir, comme outil de recherche, la notion de pression osmotique.

10. *Rôle des parois semi-perméables dans les transformations réversibles.* — Je voudrais cependant indiquer que peut-être la raison la plus profonde du rôle que jouent la pression osmotique et les parois semi-perméables dans les théories physico-chimiques est précisément qu'elles permettent l'application facile du principe de Carnot.

Digitized by Google

Considérons un mélange homogène, liquide ou gazeux emplissant une enceinte E (*fig.* 5).

Fig. 5.



Soit S une substance quelconque existant dans le mélange. Imaginons qu'une partie de la paroi de l'enceinte soit perméable au corps S, imperméable aux autres composants du mélange, et que cette paroi forme le fond AB d'un corps de pompe où se trouve un piston mobile. Pour une certaine pression, le piston demeure immobile; si l'on diminue infiniment peu cette pression, le piston se déplacera; une certaine quantité de matière S traversera le fond du cylindre; elle a été séparée du mélange d'une *manière réversible.*

Réciproquement, on peut la faire pénétrer dans le mélange par voie réversible. On conçoit ainsi comment, au moyen de parois semi-perméables, on peut effectuer réversiblement des séparations et des mélanges. D'autre part, *il est aisé de calculer le travail extérieur correspondant. Il pourra donc être particulièrement facile d'appliquer le principe de Carnot.* Au moyen de raisonnements de ce genre qu'il n'y a pas lieu de détailler ici, on calcule aisément, sans être gêné par le paradoxe de Gibbs, le potentiel thermodynamique et l'entropie des mélanges de gaz ou de matières dissoutes. Mais, surtout, il y a lieu de signaler dans ce sens les belles démonstrations par lesquelles Van't Hoff a réussi à fonder sur la Thermodynamique l'édifice entier de la statique chimique, établissant d'une manière rigoureuse la loi de l'équilibre chimique à température constante, déjà énoncée par Guldberg et Waage, et montrant, le premier, comment les variations de température influent sur la position de l'équilibre.

Digitized by Google

LA

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

ET LE

PRINCIPE DE CARNOT,

PAR GABRIEL LIPPMANN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

1. Les phénomènes de la chaleur peuvent-ils se ramener à une explication mécanique? Cette hypothèse se concilierait facilement avec le principe de l'équivalence, mais non avec le principe de Carnot. En effet, d'après ce dernier principe, on ne peut pas produire de travail extérieur ni d'élévation de température aux dépens de la chaleur contenue dans un corps ou dans un système de corps quand la température y est uniforme et constante. Au contraire, si la chaleur contenue dans le système y existait en partie à l'état de mouvement moléculaire, on conçoit toujours que l'on pourrait, par des liaisons mécaniques convenables, avoir prise sur les mouvements moléculaires pour leur emprunter une petite portion de leur énergie, ce qui serait contraire au principe de Carnot. Serait-il possible, en effet, d'avoir prise sur les mouvements moléculaires de manière à leur emprunter de la force vive? C'est là la question.

Nous allons essayer de l'examiner en considérant le cas des gaz, où l'hypothèse cinétique a quelque précision.

Digitized by Google

2. On se souvient que Maxwell a pensé à un conflit possible entre la théorie cinétique des gaz et le principe de Carnot. On lit dans sa *Theory of heat* (page 308) :

Restrictions au second principe de la Thermodynamique. — Avant de conclure, je désire appeler l'attention sur un aspect de la théorie moléculaire qui mérite considération.

Un des faits les mieux établis en Thermodynamique, c'est que dans un système entouré d'une enveloppe qui ne permet ni changement de volume ni passage de chaleur, et maintenu ainsi à une température et à une pression uniformes, il est impossible de produire aucune inégalité de température ou de pression sans dépenser du travail.

Tel est le second principe de la Thermodynamique, et il demeure certainement vrai tant que nous ne considérons que les corps pris en masse et que nous ne pouvons ni apercevoir ni manier les molécules qui les constituent. Mais concevons un être dont les facultés soient tellement aiguisées qu'il puisse suivre chacune des molécules dans sa course; cet être, dont les attributs demeureraient finis comme les nôtres, serait capable de faire ce qui nous est impossible dans le présent. Car nous avons vu les molécules dans un vase rempli d'air à température uniforme se mouvant avec des vitesses qui varient d'une molécule à l'autre : la vitesse moyenne a seule une valeur sensiblement uniforme quand on considère au hasard un nombre de molécules suffisamment grand.

Or supposons que ce vase soit partagé en deux portions A et B, par une cloison percée d'un petit trou, et qu'un être capable de voir les molécules une à une, ouvre et ferme ce trou à propos, de manière à permettre aux molécules à grande vitesse de passer seules de A en B, et inversement de ne laisser passer de B en A que les molécules à moindre vitesse. Il pourra ainsi élever la température de B et abaisser celle de A sans dépenser du travail, ce qui est contraire au second principe de la Thermodynamique.

On le voit, Maxwell discute la question sans conclure à une contradiction. Ce qu'il appelle *restriction* ne mérite guère ce nom; car on n'a jamais prétendu étendre le second principe aux molécules : en particulier, on ne sait comment définir la température d'une molécule. D'autre part, on ne peut concéder au petit démon de Maxwell, en admettant son intervention, l'usage du petit trou qui ne laisserait passer qu'une molécule d'air à la fois. Un pareil trou aurait des dimensions voisines de celles des méats intermoléculaires dont sont criblées les parois étanches du vase; ces parois sont étanches, donc un méat intermoléculaire

Digitized by Google

n'est pas une ouverture. Pour la même raison, on ne peut concevoir l'existence d'une vanne, d'un clapet, d'un rochet, ou d'un autre organe mécanique propre à capter une molécule, et ayant des dimensions moléculaires; ces organes n'auraient que la forme d'une molécule ou d'un groupe de quelques molécules. En résumé, si l'on admet l'existence de molécules, il faut renoncer à imaginer des organes de forme donnée et en même temps de dimensions moléculaires. Aussi dans ce qui suit ne ferons-nous intervenir que des mécanismes de dimensions visibles, et de construction réalisable.

3. Les molécules d'un gaz, si petites qu'elles soient, sont douées de propriétés magnétiques et électriques; elles entraînent donc dans leur mouvement des lignes de force qui coupent tout l'espace et qui permettent d'avoir prise à distance sur chaque molécule.

L'oxygène est un gaz magnétique. Un vase plein d'oxygène, à température constante, est placé dans un champ magnétique. A l'intérieur du vase, disposons un circuit métallique fermé : petit anneau de cuivre, lame traversée d'un trou, ou bien feuille d'or battu accidentellement percée d'une piqûre microscopique. Les molécules gazeuses magnétiques qui entrent dans l'espace E qu'entoure le circuit produisent dans le métal des courants induits. Il est vrai que, pendant que n molécules entrent dans l'espace E, n' molécules en sortent, et que la différence $n - n'$ est seule efficace. Mais cette différence n'est pas nulle. Il y a donc courants induits, et par conséquent élévation de température du circuit; ce qui est incompatible avec le principe de Carnot.

On peut décrire la même expérience sous une autre forme : La densité du gaz contenu en E subit, en vertu du mouvement des molécules, des fluctuations petites et rapides; le nombre des lignes de force magnétique qui traversent le circuit subit les mêmes fluctuations, d'où courants d'induction et échauffement.

Rappelons qu'on a construit pour l'industrie des génératrices de courant alternatif, où des masses de fer doux se déplacent devant des bobines induites fixes voisines d'aimants également fixes : ici les masses de fer doux sont remplacées par les molécules d'un gaz magnétique.

Digitized by Google

4. Les gaz ont un pouvoir diélectrique proportionnel à la pression, ou à la masse par unité de volume. Soit un condensateur à lame gazeuse formé de deux armatures métalliques communiquant avec les pôles d'une pile.

D'après la théorie cinétique des gaz le nombre des molécules gazeuses qui constituent la lame diélectrique n'est pas rigoureusement constant; donc le pouvoir diélectrique de cette lame, la capacité du condensateur et sa charge subissent des fluctuations correspondantes. Il se produit donc, dans la partie métallique du système, des courants électriques et, par suite, un échauffement incompatible avec le principe de Carnot.

5. Dans un petit volume gazeux il entre n molécules, pendant que n' molécules en sortent dans le même temps. Il faut bien remarquer que, conformément au théorème de Bernoulli, dont les partisans de la théorie cinétique des gaz font usage, lorsque $n + n'$ tend vers l'infini, n tend vers n', en ce sens que *le rapport* $\frac{n}{n'}$ *tend vers l'unité;* mais la différence $n - n'$ ne tend pas vers zéro. En d'autres termes le quotient $\frac{n - n'}{n + n'}$ tend vers zéro, alors que le numérateur $n - n'$ reste fini, et va même en croissant. Or c'est cette différence $n - n'$ qui intervient seule dans nos raisonnements. Il suffit qu'elle soit finie pour qu'il y ait contradiction entre la théorie cinétique des gaz et le principe de Carnot.

Les élévations de température dues au mouvement moléculaire seraient assurément trop faibles pour être accusées par le thermomètre. Mais elles sont une conséquence nécessaire de la théorie cinétique, et elles sont incompatibles avec le principe de Carnot. Leur petitesse ne supprime pas la contradiction. Lorsqu'on exprime par l'analyse les principes de la Thermodynamique, on introduit bien dans les équations des variations infiniment petites de la température.

Il semble donc, d'après ce qui précède, que les phénomènes de la chaleur ne se ramènent pas à une explication mécanique. Sans doute, le principe de l'équivalence s'interprète facilement par la théorie mécanique de la chaleur; il s'exprime par une relation

Digitized by Google

linéaire entre une quantité de chaleur et une quantité d'énergie mécanique. Mais il ne s'ensuit pas nécessairement que ces deux quantités soient de même nature. Les longueurs, les masses et les temps entrent à la fois dans les équations de la Mécanique céleste et n'en demeurent pas moins irréductibles. De même, on ne peut confondre l'énergie potentielle, qui ne dépend pas du temps, avec la force vive qui en dépend. Les équations de la Physique ne sont pas des relations analytiques : ce sont des relations quantitatives entre grandeurs qualitativement irréductibles. Il en est sans doute de même des équations de la Thermodynamique.

Digitized by Google

STATIQUE EXPÉRIMENTALE DES FLUIDES

(FLUIDES NON MÉLANGÉS);

PAR E.-H. AMAGAT,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT DE FRANCE,
EXAMINATEUR D'ADMISSION A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

On peut appeler *Statique des fluides* l'ensemble des lois exprimant les relations qui existent, pour ces corps, entre la pression, le volume et la température. On conçoit une relation $\varphi(v, p, t) = 0$ qui résumerait ces lois; cette relation devrait englober l'état liquide et l'état gazeux, la continuité de ces deux états est donc un point fondamental; cependant, le point critique devant être l'objet d'un Rapport spécial (¹), je n'insisterai pas sur la mémorable découverte d'Andrews.

Expérimentalement les recherches se ramènent à l'étude des dilatations et des compressibilités; à l'époque où parut le Mémoire d'Andrews (1869), l'étude des dilatations n'avait été faite que sous des pressions voisines de la pression normale, celle des compressibilités n'avait été tentée qu'à la température ambiante et dans des limites très restreintes de pression, si ce n'est cependant dans les expériences bien connues de Natterer, contemporaines de celles de Regnault et fort remarquables pour l'époque à laquelle elles ont été faites. Le travail d'Andrews faisait connaître quelques isothermes de l'acide carbonique entre 10° et 48° et sous des pressions ne dépassant pas 110 atmosphères : ces limites étaient suffisantes pour englober l'étude des phénomènes relatifs à la continuité des deux états, mais trop restreintes pour montrer l'ensemble des lois et faire prévoir les limites vers lesquelles elles

(¹) *Voir* le Rapport de M. Mathias.

Digitized by Google

tendent quand la matière est de plus en plus condensée; elles auraient permis cependant de découvrir le fait du minimum des produits pv, qui du reste pour la température ambiante résultait déjà des tableaux de Natterer relatifs à l'azote et à l'oxygène.

Il fallait donc reculer de beaucoup les limites de pression et de température; c'est alors que les difficultés expérimentales deviennent d'un tout autre ordre. Tant que l'on ne dépasse pas la limite des pressions auxquelles peuvent résister les tiges des piézomètres de verre supportant la pression intérieure seule, c'est-à-dire quelques centaines d'atmosphères (400 atmosphères ou 450 atmosphères), des dispositifs analogues à ceux employés autrefois par Colladon ou plus récemment par M. Cailletet et d'autres expérimentateurs, peuvent suffire; la lecture des volumes même à des températures assez élevées se fait directement sur la tige et pour la même raison les pressions peuvent être mesurées au moyen d'un manomètre à gaz. Mais, pour des pressions supérieures, les méthodes expérimentales doivent être complètement modifiées : les manomètres à gaz ne peuvent plus être employés; on ne peut songer évidemment pour les travaux courants à l'installation de colonnes de mercure de hauteurs exagérées comme celle installée en 1877 par M. Cailletet au puits de la Butte aux Cailles, ou celle au moyen de laquelle j'ai moi-même déterminé (1879), dans le puits Verpilleux, les données relatives à l'azote jusqu'à 430 atmosphères, en vue du calcul des manomètres à gaz; les manomètres fondés sur la déformation des solides ne présentent aucune garantie, ou sont à graduation purement empirique; enfin l'appareil rationnel imaginé par Gally-Cazalat et connu sous le nom de *manomètre de Desgoffe,* n'avait jamais fonctionné régulièrement, lorsque j'ai construit sur le même principe (1886) l'appareil à pistons libres et liquides visqueux généralement employé aujourd'hui pour le contrôle et la mesure des hautes pressions; j'en ai moi-même fait usage jusqu'à 3000 et quelques centaines d'atmosphères, mais il peut fonctionner régulièrement et avec exactitude jusque sous des pressions notablement supérieures.

Si le problème de la mesure des pressions peut être considéré comme résolu d'une façon très satisfaisante, il faut bien reconnaître que celui de la mesure des volumes l'a été avec moins de succès, tout au moins en ce qui concerne la facilité des opérations;

Digitized by Google

dans le cas des gaz, en particulier, cette mesure comporte encore de grandes difficultés. Je n'insisterai pas sur ce point qui m'entraînerait à des détails hors de propos ici, et je laisserai de côté dorénavant tout ce qui touche à la partie purement expérimentale du sujet.

Données expérimentales actuelles. — Je ne m'attarderai pas aux travaux de date ancienne quelle qu'ait été leur importance à leur époque, même à ceux de Regnault et de Natterer, et je ne ferai que rappeler les noms de : Mariotte, Boyle, Muschenbrœk, Priestley, Aimé, Gay-Lussac, Rudberg, Magnus, Œrsted et Swendsen, Despretz, Dulong, Petit, Arago, Pouillet, pour ne citer que les plus connus, ou les plus illustres; je passerai de suite aux recherches plus récentes desquelles est sorti l'ensemble des lois constituant ce que l'on peut appeler la *Statique expérimentale des fluides;* pour la raison que j'ai dite, je ne reviendrai pas sur le travail d'Andrews, et j'observerai du reste qu'une partie notable des travaux importants publiés sur ce sujet dans ces dernières années sont relatifs à l'état de saturation et au point critique qui sont en dehors de mon sujet; tels sont, par exemple, un certain nombre de recherches dues à M. Cailletet et à M. Mathias.

MM. W. Ramsay et S. Young ont publié depuis une quinzaine d'années un ensemble de réseaux d'isothermes relatifs à un certain nombre de corps liquides à la température ordinaire, comme l'alcool, l'éther, certains carbures d'hydrogène, mais dans des limites de température permettant d'englober le point critique et une notable partie de la courbe de saturation; quoique les limites de pressions ne dépassent pas 100 ou 150 atmosphères, ces résultats n'en sont pas moins d'une très grande importance, notamment au point de vue de l'étude des états correspondants dans la région de la courbe de saturation et du point critique; le dernier travail de M. S. Young (1895) sur l'isopentane est sous ce rapport particulièrement intéressant.

On doit à M. Witkowski (1891) des isothermes de l'air entre 0° et — 135° et jusqu'à 200 atmosphères, d'autant plus intéressantes que les expériences aux basses températures font presque complètement défaut.

Je rappellerai encore l'ensemble des recherches de M. Battelli

Digitized by Google

et celles de M. Grimaldi relatives à l'éther; celles de M. Roth sur un certain nombre de gaz, celles de M. Janssen, enfin celles de M. Cantone, de M. Sajotschewski, de M. Avenarius, de MM. Vicentini et Pagliani, de MM. Röntgen et Schneider relatives à la compressibilité des liquides; j'ai moi-même étudié vers 1877 la compressibilité d'un grand nombre de liquides jusqu'à 100°; enfin, mais dans un ordre d'idées s'éloignant assez de mon sujet, je rappellerai encore un ensemble très soigné d'expériences sur les gaz dues à M. Leduc et les recherches si précises, exécutées par M. P. Chappuis, au Bureau international des Poids et Mesures.

Dans ces travaux, les limites supérieures des pressions sont malheureusement, en général, fort restreintes; l'étude des hautes pressions n'a été abordée jusqu'ici, que je sache, que par M. Tait, M. Barus, M. Cailletet, par moi, et autrefois par Natterer.

M. Tait (1888) n'a étudié que l'eau; on lui doit un travail considérable sur ce liquide, mais dans des limites très restreintes de température. M. Cailletet (1870-1872) a expérimenté sur un certain nombre de liquides et de gaz jusque vers 700 atmosphères, mais seulement à la température ambiante. M. Barus (1892), dans un travail important, a reculé la limite des pressions jusqu'à 1500 atmosphères et celle des températures jusqu'à 310°; mais il n'a opéré que sur les liquides proprement dits. Enfin Natterer (1854), qui avait atteint des pressions qu'il évaluait à 2800 atmosphères, n'a opéré qu'à la température ambiante.

On voit donc que ces travaux, quelle que soit leur importance, ne permettaient point d'arriver à l'ensemble des lois générales, mais seulement d'examiner des points particuliers; il était donc nécessaire d'entreprendre l'étude d'un certain nombre de corps (liquides et gaz) dans des limites de température et de pression permettant d'embrasser les différentes phases des phénomènes et d'arriver ainsi aux lois en comparant entre eux, non seulement les résultats relatifs aux mêmes corps, mais encore ceux relatifs à des corps différents qui, quoique étudiés dans les mêmes limites de température et de pression, se trouvent cependant dans des conditions très différentes par rapport à leurs points critiques; ces recherches constituent une partie d'un programme beaucoup plus étendu que je m'étais proposé il y a déjà de longues années; j'ai dû cesser mes expériences il y a dix ans, mais j'étais déjà en possession de nom-

Digitized by Google

breuses données expérimentales que j'ai publiées depuis sous forme de réseaux d'isothermes relatifs aux principaux gaz et à un grand nombre de liquides; les derniers de ces réseaux (1893), qui sont les plus étendus, ont les uns zéro et 50° pour limites des températures et 3000 atmosphères pour limite supérieure des pressions, les autres zéro et 200° ou 260° pour limites de température, la limite supérieure des pressions était de 1000 atmosphères; ceux de l'acide carbonique et de l'éthylène sont les plus intéressants parce qu'ils englobent le point critique.

L'ensemble des résultats est en général d'accord pour les parties communes avec ceux des travaux récents que j'ai rappelés plus haut, sauf cependant sur quelques points relativement auxquels il est inutile d'insister.

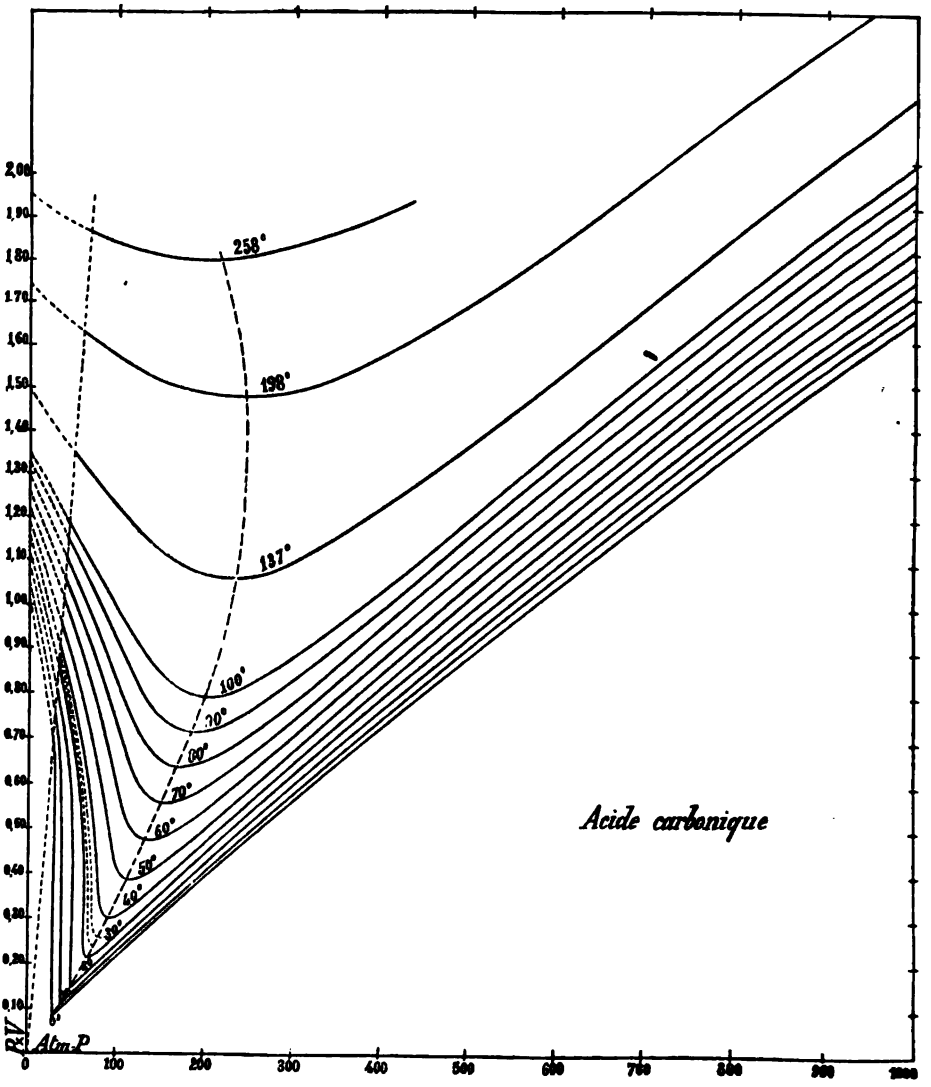
LOIS ET RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

La *fig.* 1 montre le réseau de l'acide carbonique et la *fig.* 2 quelques isothermes de l'azote et de l'hydrogène; ces trois types, dont l'acide carbonique et l'hydrogène sont les extrêmes, suffisent pour montrer l'ensemble des phénomènes. On remarquera d'abord la forme du lieu des points pour lesquels l'ordonnée pv est minima et qui divise le réseau en deux régions dans chacune desquelles l'écart de la loi de Mariotte est de signe contraire; on voit que l'abscisse de ces points passe par un maximum : ce fait a été confirmé pour l'air par l'ensemble des isothermes inférieures dues à M. Witkowski et de celles supérieures à zéro que j'ai données pour le même gaz. On peut prévoir sans hésitation la forme qu'auraient les isothermes inférieures de l'hydrogène, d'après celles de l'air, de l'acide carbonique et de l'éthylène, et, de même, les isothermes connues de l'hydrogène font prévoir ce que seraient celles de l'acide carbonique à des températures extrêmement élevées; j'ai, du reste, montré, dans un travail à part, que même à 300° et 320° les isothermes de l'acide carbonique et de l'air ne sont pas encore dans le cas de celles (connues) de l'hydrogène, dont le coefficient angulaire est positif sous toutes les pressions; pour l'air, le minimum de pv a sensiblement disparu, celui de l'acide carbonique est seulement devenu à peine sensible. Ce n'est cer-

Digitized by Google

tainement qu'à des températures beaucoup plus élevées, que l'acide

Fig. 1.

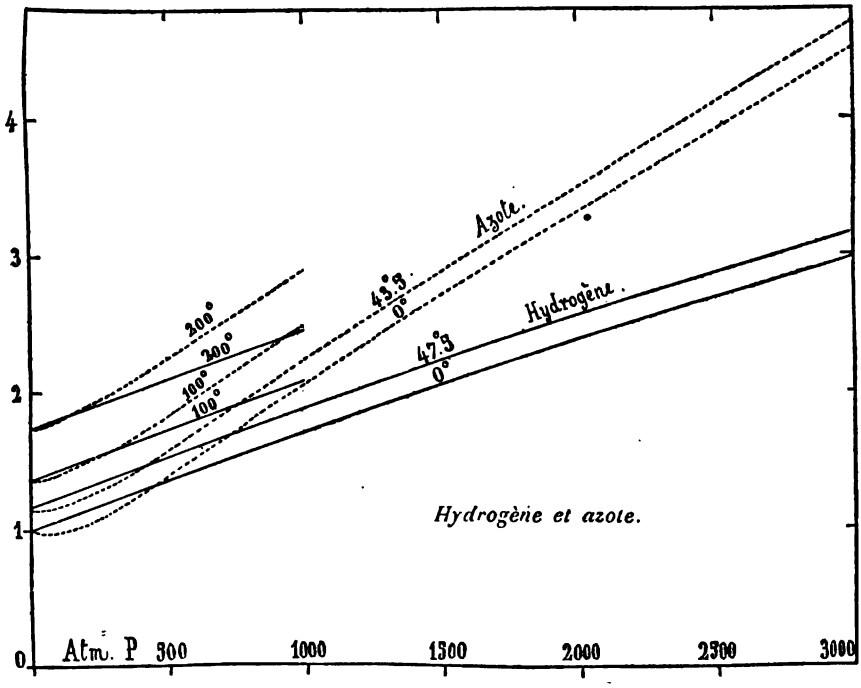


carbonique se comporterait comme le fait l'hydrogène à la température ordinaire. En résumé, on se figure parfaitement, d'après

Digitized by Google

les considérations qui précèdent, ce que serait l'ensemble d'un réseau complet, je veux dire entre des limites de température et de pression extrêmement étendues.

Fig. 2.

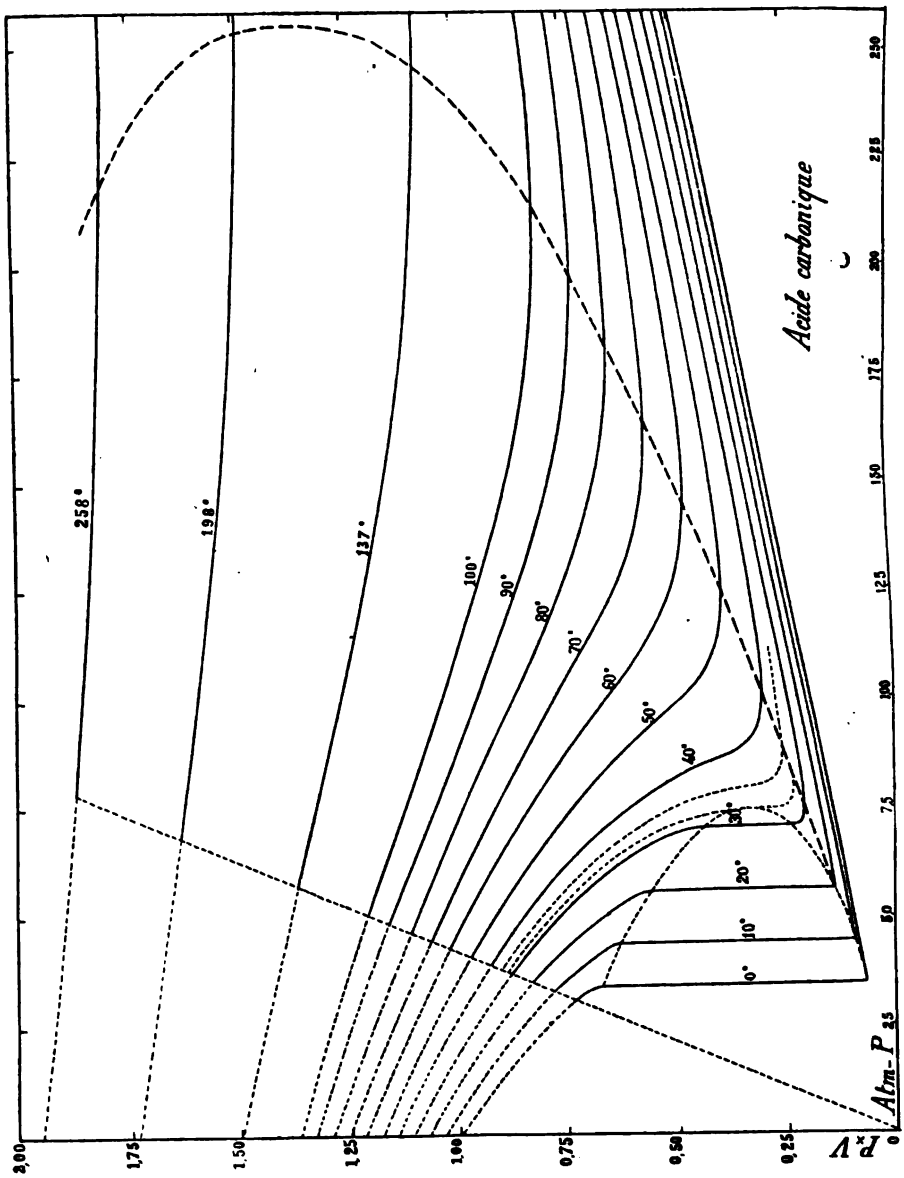


La *fig.* 3, limitée à 250 atmosphères, montre mieux certains détails : la petite courbe ponctuée est la courbe de saturation ; les parties rectilignes verticales des isothermes correspondent aux parties horizontales du diagramme d'Andrews, les abscisses correspondantes sont les pressions maxima; la grande courbe ponctuée est le lieu du minimum des produits pv.

A partir d'une distance du lieu des ordonnées minima, d'autant plus petite que la température est plus basse, les isothermes paraissent se transformer en un faisceau de lignes presque droites; dans mes premiers réseaux (1879 à 1881), qui étaient limités à 400 atmosphères, ces lignes m'avaient paru pouvoir être considérées comme droites, et ce n'est qu'en reculant de beaucoup

Digitized by Google

Fig. 3.



la limite des pressions qu'elles ont montré une courbure faible,

Digitized by Google

mais certaine; j'ai dû alors renoncer à un résultat aussi simple que séduisant. Il est facile de voir que le coefficient angulaire des isothermes rectilignes eût été la valeur du volume sous une pression infinie et l'on se trouvait conduit à une notion très simple du covolume dont la détermination ne présentait plus aucune difficulté.

Du coefficient de pression.

Toute droite menée par l'origine est une ligne d'égal volume; il est facile de constater que les segments interceptés sur une de ces lignes par les isothermes successives sont à peu près proportionnels aux différences de température de ces isothermes; par exemple, pour l'acide carbonique entre 0° et 100°, là où les isothermes sont espacées de 10 en 10 degrés, les segments successifs diffèrent peu d'être égaux entre eux (sauf, bien entendu, à travers l'aire de la courbe de liquéfaction). Si cette proportionnalité était rigoureuse, il en résulterait que, à volume constant, l'augmentation de pression serait proportionnelle à l'accroissement de température, c'est-à-dire que le coefficient de pression $\frac{dp}{dt}$ serait fonction du volume seul : c'est le résultat que j'avais déduit de mes premiers réseaux pour les gaz.

M. S. Young et M. Barus ont retrouvé depuis la même loi pour les liquides, mais il résulte des nombres mêmes donnés par ces physiciens et aussi de l'ensemble de mes derniers réseaux, qu'on ne peut pour le moment considérer cette loi que comme approximative, quoique les variations qu'elle subit soient généralement faibles. J'ai fait remarquer que ces variations paraissent changer de signe au voisinage de la ligne de liquéfaction suivant que la ligne d'égal volume considérée correspond à un volume plus grand ou plus petit que le volume critique, et, dans tous les cas, paraissent disparaître quand la température s'élève; d'après M. S. Young, ces remarques seraient confirmées par ses dernières expériences, notamment par les résultats de son beau travail sur l'isopentane.

J'ai encore eu l'occasion d'examiner ce point récemment, il m'a semblé que les variations en question n'auraient, dans tous les cas, probablement lieu qu'au voisinage immédiat de la courbe de liquéfaction; encore pourrait-il se faire qu'elles soient dues à des

Digitized by Google

erreurs systématiques tenant à la complication connue des phénomènes dans ces conditions; c'est un point qu'il y aurait le plus grand intérêt à élucider complètement; si j'insiste, c'est que la constance du coefficient de pression pour un volume donné serait un fait absolument fondamental.

On peut résumer dans les énoncés suivants nos connaissances actuelles sur la statique expérimentale des fluides; plusieurs des lois résultent immédiatement de la simple inspection des réseaux, les autres ont été déduites de l'ensemble de Tableaux convenablement disposés.

1° *La pression correspondant au minimum du produit pv pour les isothermes successives, croît d'abord avec la température, passe par un maximum, puis décroît.* — La courbe ponctuée, lieu des points correspondants, converge probablement vers l'ordonnée initiale, la température croissant; les minima disparaissent en même temps et les isothermes affectent, à partir d'une température suffisante, la disposition qu'ont celles de l'hydrogène dès la température ordinaire.

2° *Les isothermes dans les limites de pression et de température atteintes, conservent une courbure faible mais certaine; cela a lieu pour tous les gaz et les liquides étudiés.* Rien ne peut faire prévoir s'il existe une direction asymptotique.

Lois de compressibilité.

Le coefficient de compressibilité n'est guère utilisé que dans les calculs relatifs aux liquides proprement dits, comme l'eau, l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, etc., c'est-à-dire dont la température reste inférieure à la température critique et qui ont subi la liquéfaction.

3° Pour ces corps : *Le coefficient de compressibilité diminue continuellement, quand la pression croît et augmente sous toutes les pressions avec la température.*

Mais les lois que suit ce même coefficient, dans tout l'ensemble d'un réseau, sont beaucoup plus compliquées; elles peuvent se résumer ainsi :

Digitized by Google

4° *Pour une pression donnée inférieure à la pression critique, la température allant en croissant, le coefficient de compressibilité augmente jusqu'à ce que la température atteigne celle de la saturation (le corps est alors liquide), il subit un accroissement brusque quand le corps a passé à l'état de vapeur saturée, puis diminue continuellement et de moins en moins rapidement.*

Si la pression est supérieure à la pression critique, les mêmes variations ont lieu, sauf le saut brusque accompagnant le changement d'état. Ce coefficient passe alors simplement par un maximum qui a lieu à une température d'autant plus élevée que la pression est plus forte.

5° *Pour une température donnée, inférieure à la température critique, la pression allant en croissant, le coefficient de compressibilité décroît, passe par un minimum, puis croît jusqu'à ce qu'on atteigne la pression maxima (le corps est alors gazeux); il subit alors une diminution brusque, quand le corps a passé à l'état de liquide saturé, puis décroît indéfiniment et de moins en moins rapidement.*

Si la température est supérieure à la température critique, les mêmes variations ont lieu sauf le saut brusque accompagnant le changement d'état, le coefficient passe alors simplement par un minimum, puis par un maximum.

Le maximum dans les deux cas a lieu, avant le point critique, en arrivant à saturation; il est d'autant plus prononcé qu'on approche plus de ce point pour lequel sa valeur passe par l'infini; après quoi les deux séries de maxima paraissent continuer à se confondre en s'effaçant graduellement.

De ces deux lois résulte évidemment l'énoncé précédent (3) relatif au cas des liquides proprement dits.

Lois de dilatation sous pression constante.

6° *Pour une pression donnée inférieure à la pression critique, la température allant en croissant, le coefficient de dilatation sous pression constante va en croissant jusqu'à ce qu'on atteigne la température de saturation; il subit alors*

Digitized by Google

une augmentation brusque, quand le corps a passé de l'état de liquide saturé à celui de vapeur saturée, puis diminue indéfiniment et de plus en plus lentement.

Si la pression est supérieure à la pression critique, l'augmentation brusque est simplement supprimée, et le coefficient passe par un maximum, qui est égal à l'infini sous la pression critique et devient de moins en moins prononcé, la pression continuant à croître.

7° *Pour une température donnée, inférieure à la température critique, le coefficient de dilatation sous pression constante croît avec la pression jusqu'à la pression maxima, il subit alors une diminution brusque, quand le corps a passé de l'état de vapeur saturée à celui de liquide saturé, et décroît ensuite indéfiniment et de plus en plus lentement.*

Si la température est supérieure à la température critique, la variation brusque est supprimée et le coefficient passe simplement par un maximum, infini pour la température critique et de moins en moins prononcé quand on s'éloigne de celle-ci.

Les deux séries de maxima ont donc lieu, avant le point critique, quand on arrive à saturation; ils paraissent continuer ensuite à être confondus et ont lieu sous des pressions un peu inférieures à celles qui correspondent au minima des produits pv.

Il y a lieu de considérer aussi les variations du coefficient $\frac{dv}{dt}$; ce coefficient suit des lois tout à fait analogues à celles du coefficient de compressibilité; par exemple :

8° *Pour des températures inférieures à la température critique, $\frac{dv}{dt}$ décroît d'abord, puis croît ensuite jusqu'à la pression maxima, subit une diminution brusque avec le changement d'état et diminue ensuite indéfiniment, etc.*

On remarquera la différence avec la loi correspondante relative au coefficient de dilatation; il y a alors accroissement continu sans passer par un minimum, soit jusqu'à la tension maxima, soit jusqu'au maximum, si la température est supérieure à la température critique.

9° *A partir d'une température, d'autant moins élevée que*

Digitized by Google

la pression est plus faible, l'augmentation de volume devient sensiblement proportionnelle à l'accroissement de la température; le volume, par suite, devient sensiblement proportionnel à la température absolue diminuée d'une constante qui décroît avec la pression et devient nulle pour les gaz parfaits.

Lois de dilatation sous volume constant.

10° *Le coefficient de dilatation sous volume constant pour une température donnée, croît d'abord avec la pression, passe par un maximum d'autant moins prononcé que la température est plus élevée, puis décroît.* Pour l'hydrogène, *ce coefficient, après son maximum, repasse par la valeur qu'il a sous les faibles pressions; cela a lieu lorsque la fonction*

$$T\frac{dp}{dt} - p,$$

nulle pour les gaz parfaits, s'annule elle-même de nouveau après avoir passé par un maximum (*voir* plus loin *Pression intérieure*).

Le même fait doit se reproduire pour les autres fluides, mais je n'ai pu le vérifier, parce que l'évolution suffisante de la fonction qui précède n'a lieu dans les limites de pressions atteintes que pour l'hydrogène.

11° *Le coefficient de pression croît rapidement quand le volume décroît.*

12° *Le coefficient de pression varie peu avec la température pour un volume donné* (pour ces variations, qui dans tous les cas disparaissent à une température suffisante, ou pour une température donnée sous une pression suffisante, *voir* les remarques faites ci-dessus).

Par suite, sous volume constant (*et au degré d'approximation dépendant des susdites variations*), *la pression est proportionnelle à la température diminuée d'une constante, fonction du volume seul, croissant quand celui-ci diminue, et qui est nul dans le cas des gaz parfaits.*

Au même degré d'approximation, le coefficient de dilatation

Digitized by Google

sous volume constant est évidemment, pour un volume donné, en raison inverse de la pression.

L'eau fait exception à quelques-unes des lois qui précèdent; c'est la conséquence de l'existence du maximum de densité; sauf ce cas, ces lois englobent les états liquide et gazeux et montrent qu'on ne peut réellement établir un critérium de distinction entre ces deux états. Par exemple, dans la région qui est à droite du lieu des ordonnées minima, il n'y a aucune variation brusque, aucune distinction possible entre le fluide pris à des températures auxquelles il a subi la liquéfaction et, par suite, serait, sous ce rapport, un liquide dans l'acception ordinaire du mot, et le même fluide considéré à des températures supérieures à celle du point critique; les valeurs des différents coefficients, celles des densités, deviennent du même ordre de grandeur pour les gaz proprement dits, comme l'azote, l'oxygène, l'hydrogène ou l'acide carbonique, et pour les liquides proprement dits, comme l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone ou l'eau. C'est ce que montrent les quelques résultats que j'ai réunis dans le Tableau suivant :

Densités à 0° rapportées à l'eau à 4°.

Pressions.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Air.	Alcool.	Eau.
1 atm	0,000089	0,00143	0,001256	0,001293	0,80686	0,99987
100	0,008326	0,1543	0,1267	0,1328	0,81409	1,00494
1000	0,05159	0,8237	0,6067	0,6468	0,86326	1,04589
2000	0,07454	1,0156	0,7554	0,8016	0,92893	1,08246
3000	0,0978	1,1277	0,8386	0,8973	0,96470	1,11307

Coefficients de compressibilité à 0°.

De 1 atm à 100 atm.	0,009993	0,010007	0,010000	0,010008	0,0000919	0,0000511
100 1000.	0,000932	0,000879	0,000879	0,000883	0,0000634	0,0000435
1000 2000.	0,000308	0,000188	0,000196	0,000197	0,0000417	0,0000338
2000 3000.	0,000172	0,000099	0,000099	0,000106	0,0000307	0,0000275

Coefficients de dilatation sous pression constante.

	0° à 15°,4.	0° à 15°.	0° à 16°.	0° à 15°,7.	0° à 20°.	0° à 20°,4.
1 atm	0,00366	0,00367	0,00367	0,00367	0,001080	0,0000843
100	0,00362	0,00538	0,00446	0,00478	0,001004	0,000101
1000	0,00200	0,00236	0,00193	0,00206	0,000719	0,000277
2000	0,00152	0,00164	0,00133	0,00116	0,000609	0,000361
3000	0,00128	0,00134	0,00098	0,00110	0,000535	0,00403

Digitized by Google

C'est dans la région de la liquéfaction et du point critique que les lois atteignent leur plus grande complication, elles vont en se simplifiant dès qu'on s'écarte de ces conditions, soit en diluant de plus en plus la matière de manière à se rapprocher de l'état idéal de gaz parfait, et les lois tendent alors vers leurs formes les plus simples, soit, au contraire, en condensant la matière de plus en plus. On remarquera du reste que les lois paraissent converger vers des formes limites simples, soit qu'à pression constante l'on abaisse ou l'on élève de plus en plus la température, soit qu'à température constante l'on diminue ou l'on accroisse de plus en plus la pression.

Les lois, vers lesquelles on tend en augmentant de plus en plus la pression, redeviennent, en général à une constante près, celles de la matière très diluée, c'est-à-dire des gaz parfaits. Ainsi, par exemple (lois 9 et 12), les variations de volume sous pression constante et de pression sous volume constant redeviennent, comme dans le cas des gaz parfaits, proportionnelles aux variations de température, avec cette différence, dans le cas actuel, que les volumes sont proportionnels aux températures absolues diminuées d'une constante fonction de la pression et diminuant avec elle, et que les pressions à volume constant sont proportionnelles aux températures diminuées d'une constante fonction du volume et diminuant quand celui-ci croît, de telle sorte que les constantes deviennent, dans les deux cas, nulles pour les gaz parfaits. Il n'est pas sans intérêt de rappeler que ces conditions limites, avant la notion des états correspondants, étaient surtout celles dans lesquelles il eût pu paraître naturel de comparer certaines propriétés des corps, celles notamment qui devaient servir à leur classement; j'aurai plus loin l'occasion de revenir sur ce point.

Cas particulier de l'eau. — L'eau fait exception aux lois qui précèdent; ce fait est corrélatif de l'existence du maximum de densité.

Depuis longtemps les recherches de Grassi, puis de MM. Röntgen et Schneider avaient montré que le coefficient de compressibilité de l'eau décroît quand la température augmente; en particulier, MM. Pagliani et Vicentini (1884) avaient montré qu'à partir d'une

Digitized by Google

certaine température, cette décroissance s'arrête et que le coefficient passe par un minimum.

Pour étudier l'ensemble de la question, j'ai déterminé (1892-1893) les éléments d'un grand nombre d'isothermes de l'eau dans des limites étendues de température et jusque sous la pression de 3000 atmosphères.

Sans entrer dans aucun détail, je dirai seulement que la plupart des lois énoncées plus haut sont renversées dans des limites de température et de pression dépendant de chacune d'elles; ainsi, non seulement le coefficient de compressibilité décroît quand la température croît, mais encore le coefficient de dilatation sous pression constante augmente avec la pression, le coefficient de pression pour un volume donné varie rapidement avec la température, etc.; cependant, comme pour les autres liquides, le coefficient de compressibilité diminue toujours quand la pression croît; il en est de même du coefficient angulaire des isothermes.

Entre 0° et 10°, les isothermes s'entre-croisent sous des angles tels qu'il est presque impossible de les tracer; la *fig.* 4 montre seulement les positions relatives des points d'intersection et non la forme réelle des courbes. Il résulte de là un étranglement du réseau (on a pris ici pour coordonnées les volumes et les pressions) qui, la pression croissant, va ensuite en s'élargissant contrairement à ce qui a lieu pour les autres liquides.

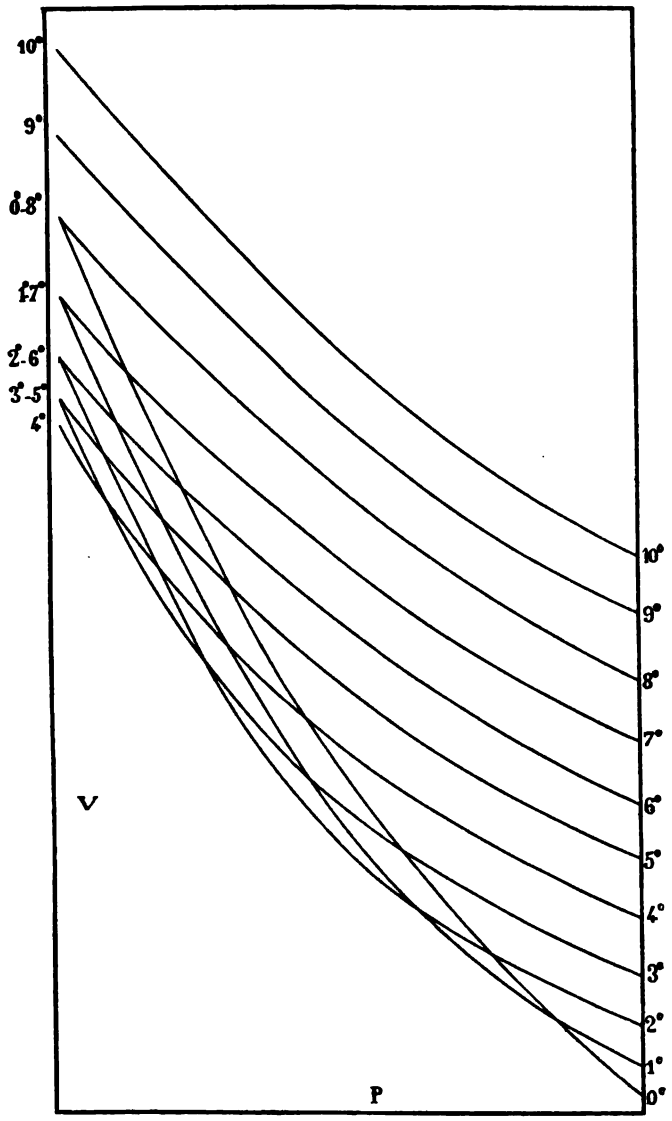
D'une façon générale, toutes les anomalies particulières à l'eau vont en disparaissant graduellement quand on élève la température ou la pression; c'est ce que montre la *fig.* 5 où l'on a tracé, pour en faire la comparaison, les réseaux de l'éther et de l'eau entre 0° et 50°, jusque sous la pression de 3000 atmosphères. On voit que l'épanouissement en sens contraire du réseau de l'eau a disparu vers 3000 atmosphères; sous des pressions plus fortes, ce réseau irait en se resserrant comme celui des autres liquides; on peut résumer ainsi ce retour aux lois ordinaires : *A* 100° *et vers* 3000 *atmosphères, les anomalies ont disparu; pour les lois qui avaient été renversées, ou l'ordre normal est rétabli ou tout au moins le renversement n'existe plus, et l'ordre normal peut être prévu sans incertitude.*

La température sous laquelle le coefficient de dilatation change

Digitized by Google

de signe diminue quand la pression augmente; par suite, *la tem-*

Fig. 4.

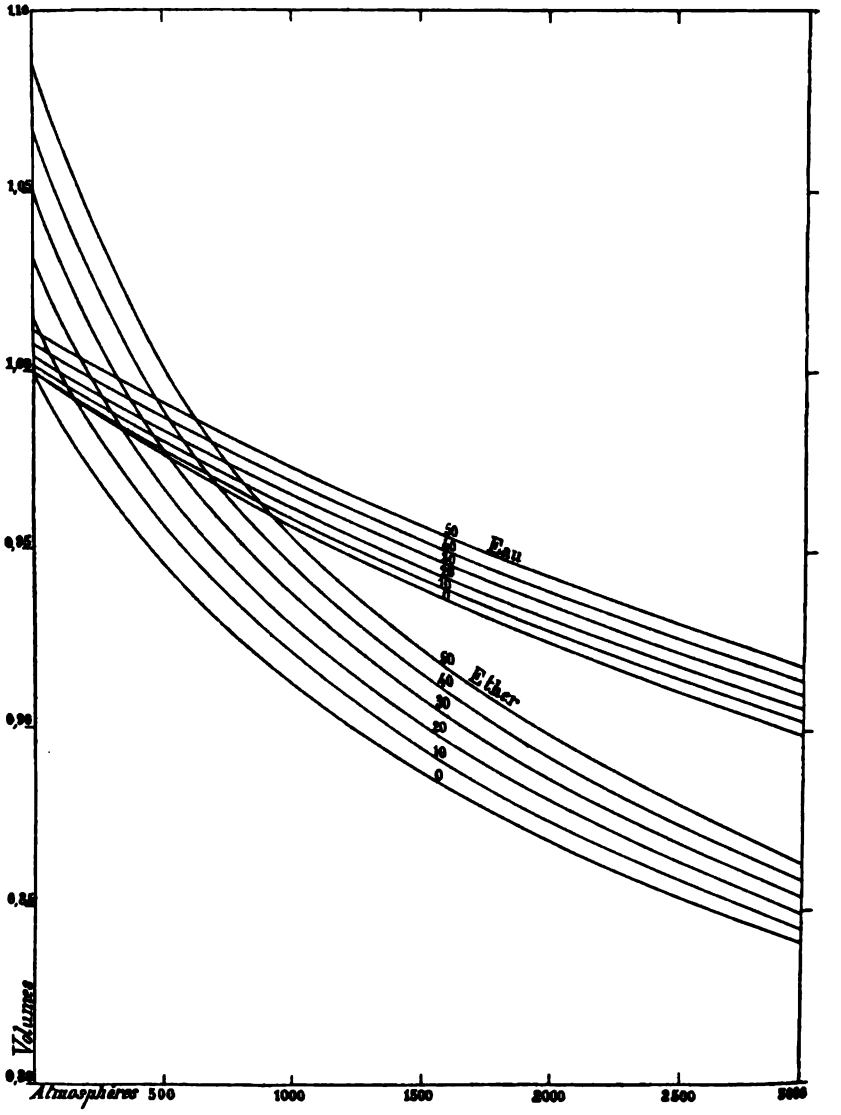


pérature du maximum de densité rétrograde. Le fait avait déjà

Digitized by Google

été mis en évidence par MM. Van der Waals et Puschl, par M. Tait

Fig. 5.



et par MM. Marshall, Smitt et Osmond. D'après mes recherches,

Digitized by Google

cette rétrogradation a atteint 0° et l'a même un peu dépassé sous la pression de 197 atmosphères, et la température du maximum de densité est :

De	3°,3	sous la pression de	41atm,6
»	2,0	»	93,3
»	0,6	»	144,9

Entre 0°,6 et 4°, la rétrogradation moyenne est donc de 0,0235 degré par atmosphère.

La relation $\varphi(pvt) = 0$.

De nombreuses formules ont été proposées pour représenter la relation qui existe entre le volume, la pression et la température; parmi les plus anciennes je rappellerai seulement celles de Rankine, de Recknagel et de Hirn; ce dernier savant paraît avoir introduit le premier, dans ces relations, la notion du covolume.

Van der Waals a proposé la formule bien connue :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \mathrm{RT},$$

qui l'a conduit aux résultats que chacun sait et sur lesquels je reviendrai plus loin.

La relation suivante, proposée par Clausius,

$$\left(p + \frac{a}{\mathrm{T}(v + \alpha)^2}\right)(v - b) = \mathrm{RT},$$

se distingue de la précédente par l'introduction de la température et d'un coefficient de plus dans le terme dit *pression interne*.

Ces relations ne satisfont aux données expérimentales que dans des limites, de pression surtout, assez restreintes, ainsi que l'ont montré notamment M. Riecke, M. Raveau, M. D. Berthelot.

M. Sarrau, à qui l'on doit un travail important sur ces questions, a modifié la formule de Clausius en mettant la pression intérieure sous la forme $\frac{a\varepsilon^{-\mathrm{T}}}{(v + \alpha)^2}$, il est arrivé ainsi à représenter d'une façon beaucoup plus satisfaisante les premiers réseaux que j'avais publiés en 1881.

Digitized by Google

M. Battelli a adopté pour le même terme la forme $\frac{aT^{-\alpha} - bT^{-\beta}}{(v+\beta)^2}$ dans son travail sur la vapeur d'éther.

J'ai moi-même déduit de mes premiers réseaux une formule qui contient celle de Van der Waals comme cas particulier.

Dans un important travail sur la théorie cinétique des gaz, Tait a été conduit à la forme suivante :

$$pv = R\left(1 + \frac{e}{v+a}\right)t + \frac{C}{v+\gamma} - \frac{A}{v+a},$$

qui représente d'une façon très satisfaisante certaines isothermes de mon dernier réseau de l'acide carbonique pour lesquelles il a fait la vérification.

J'ai cherché tout récemment à établir une formule dans laquelle la pression intérieure serait représentée par la fonction $\left(T\frac{dp}{dt} - p\right)$ qui m'a paru bien répondre au sens qu'il est naturel d'attribuer à ce terme, puisqu'elle est le quotient du travail intérieur par la variation de volume. Cette fonction, contrairement à ce qui arrive en général avec les précédentes qui conservent des valeurs positives, passe par un maximum quand le volume décroît, s'annule et finit par atteindre des valeurs négatives rapidement croissantes; elle m'a conduit à une formule dont le covolume est lui-même fonction du volume et qui pour l'hydrogène satisfait d'une façon remarquable aux données expérimentales jusqu'à 3000 atmosphères; mais la partie connue du réseau de l'hydrogène est un cas particulièrement simple et jusqu'à présent je ne suis pas arrivé à représenter aussi facilement, de cette façon, les autres réseaux; c'est un travail que je reprendrai.

M. le capitaine H. Moulin, suivant une voie toute différente, a été conduit plus récemment à une formule dont le terme correspondant à la pression intérieure présente des variations analogues à celles de la fonction ci-dessus.

Enfin j'ai également tenté de représenter le même terme par la fonction $\frac{\Sigma r\varphi(r)}{3v}$ qui, si certaines hypothèses sur la constitution des fluides étaient vérifiées, devrait être équivalente à $\left(T\frac{dp}{dt} - p\right)$ et qui du reste passe par des variations analogues; j'ai été conduit

Digitized by Google

ainsi à la formule suivante :

$$\left(p + \frac{v - \left[a + m(v-b) + \frac{c}{v-b}\right]T}{Kv^{1,85} - \alpha + n\sqrt{(v-\beta)^2 + \alpha^2}}\right)v = RT,$$

dans laquelle le covolume paraît tout d'abord avoir disparu, mais reparaît en réalité dans le terme $\frac{c}{v-b}$ comme il est facile de s'en assurer.

Cette relation m'a permis de représenter le réseau complet de l'acide carbonique jusqu'à 1000 atmosphères d'une façon également satisfaisante dans toutes ses parties, y compris même la courbe de saturation.

D'autres formules ont été proposées dans des travaux du plus haut intérêt par M. Tait, par M. Bolzmann, et aussi par M. Sutherland, M. Rose-Innes, M. P.-A. Guye, M. Jäger et d'autres savants; mais la nature même de ces travaux est en dehors de mon but; pour la même raison je n'insisterai pas sur les formules qui précèdent, je remarquerai seulement qu'au point de vue du nombre des coefficients dans le cas où il est supérieur à trois et de ce qui en résulte relativement à la possibilité d'une réduite, il n'y a rien à conclure de relations dans lesquelles l'empirisme a encore une si large part; du reste un certain nombre de ces coefficients pourraient être communs, sinon à tous les fluides, du moins à certains groupes, pour chacun desquels il pourrait alors exister une réduite; mais dans l'état actuel de nos connaissances une pareille question ne paraît guère susceptible d'être traitée avec succès.

La réduite de Van der Waals et les états correspondants.

La nécessité d'établir dans des états comparables les relations qui existent entre les propriétés des divers corps, s'est présentée depuis longtemps à l'esprit des physiciens; c'est ainsi que Dalton, par exemple, avait énoncé cette règle : « Les liquides ont des pressions de vapeur égales à des températures également éloignées de leurs points d'ébullition » ou bien encore que Despretz avait formulé celle-ci : « Le quotient de la chaleur latente par le volume spécifique de la vapeur saturée est le même pour tous les corps

Digitized by Google

aux températures correspondant aux mêmes pressions de vapeur »; la loi de Kopp relative aux matières organiques, celle de Trouton touchant les chaleurs latentes, celle de During et d'autres encore répondent de même à l'idée d'états comparables. Parmi ces états, celui de gaz parfait s'est naturellement présenté comme mieux défini; de même, enfin, celui d'extrême condensation, ainsi que je l'ai déjà remarqué à propos des lois limites, aurait pu être utilisé dans le même but. La notion des états correspondants, due à Van der Waals, se présente aujourd'hui comme la solution rationnelle de ces tentatives plus ou moins heureuses, les états comparables sont devenus les états correspondants.

Prise en elle-même, la formule de Van der Waals ne présente aucune supériorité sur les autres formules proposées, elle ne satisfait même aux données expérimentales que dans des limites assez restreintes, toute son importance est dans les idées fécondes qu'en a fait jaillir le génie de son auteur.

Le résultat fondamental énoncé par Van der Waals est celui-ci :

Si la pression, le volume et la température sont estimés en prenant pour unités les quantités critiques, les constantes spéciales à chaque corps disparaissent de son équation, qui se réduit à la forme

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8T;$$

cette relation est dite *la réduite de Van der Waals;* elle est la même pour tous les fluides.

Les états correspondants, pour plusieurs corps, sont ceux pour lesquels les valeurs numériques de p, v et t exprimées en prenant pour unités les données critiques, c'est-à-dire les valeurs de p, v et t de la réduite, sont égales.

M. L. Natanson a montré le premier (1889) qu'on arrive encore à une réduite, la même pour tous les corps, si les unités choisies se rapportent à des états correspondants quelconques. Ce fait important a été de nouveau signalé depuis à la suite de considérations différentes par M. Curie et par M. Meslin; enfin, j'ai été moi-même conduit à la même généralisation en suivant une tout autre direction.

La formule de Van der Waals n'étant pas l'expression absolue

Digitized by Google

des faits expérimentaux, les résultats qui précèdent se présentent tout d'abord comme la propriété purement algébrique d'une relation entre trois variables, contenant le même nombre de coefficients; rien ne prouve *a priori* que la relation qui satisferait strictement aux données expérimentales jouirait de la même propriété; aussi, Van der Waals et après lui un grand nombre de physiciens ont-ils entrepris à ce sujet de nombreuses vérifications.

On peut distinguer ici entre les lois qui sont les conséquences immédiates de la réduite et dans lesquelles n'interviennent que les trois variables p, v, t, et d'autres relations très intéressantes relatives aux divers coefficients de la Physique et de la Thermodynamique.

Au premier groupe de ces lois appartiennent les suivantes qui ont été énoncées par Van der Waals et qu'il a vérifiées autant que cela pouvait se faire avec les données expérimentales très restreintes que la Science possédait alors :

Si, pour différents corps, la température absolue est la même fraction de la température critique absolue, la pression de la vapeur saturée est aussi, pour eux, la même fraction de la pression critique.

Si pour différents corps la température absolue est la même fraction de la température critique absolue, le volume, tant de la vapeur saturée que du liquide, est la même fraction du volume critique.

Lorsqu'on a construit pour différents corps la courbe limite (courbe de saturation) en prenant la pression et les volumes de façon que les points culminants coïncident, les courbes coïncident entièrement.

Ajoutons encore à ces lois, la suivante énoncée par Wroblewski (1888) :

A des températures correspondantes les pressions pour lesquelles le produit pv est minimum sont proportionnelles, pour différents gaz, aux pressions critiques respectives.

Ces vérifications ne portent que sur une partie très restreinte des isothermes; depuis, de nouveaux résultats expérimentaux ont permis des essais beaucoup plus étendus.

Digitized by Google

La notion de la réduite peut se traduire aussi : « Les unités étant choisies comme il a été spécifié plus haut, l'isotherme d'une température donnée est la même pour tous les corps; l'identité d'isothermes calculées dans ces conditions constituera la vérification »; c'est la marche qui a été suivie par M. Natanson, le premier, je crois, en 1889. La difficulté est ici de connaître avec certitude les données relatives à des points correspondants; en réalité, il faudrait faire varier systématiquement ces données et procéder à une suite de tâtonnements à peu près impraticables.

La méthode suivante que j'ai employée en 1896 élimine ces difficultés, elle est indépendante de la connaissance de points correspondants, ainsi que de la forme de l'équation caractéristique, et fait concourir simultanément à la vérification l'ensemble de données expérimentales comprises dans des limites quelconques de température, de volume et de pression. Eu égard à la généralité de cette méthode et aux applications qui peuvent en être faites, on me permettra de l'exposer rapidement.

On peut formuler comme il suit les conséquences de la réduite de Van der Waals, si celle-ci correspond à une réalité :

Si les réseaux d'isothermes de deux substances quelconques ont été construits à une même échelle, les valeurs numériques des volumes et des pressions étant estimées en prenant pour unités les constantes critiques, les deux réseaux devront coïncider; c'est-à-dire que leur superposition devra présenter, quant à l'ordre et à la forme des isothermes, l'apparence d'un réseau unique.

Par suite, étant donnés les réseaux de deux substances, tracés à des échelles quelconques, comme un changement d'unités revient à un changement d'échelle sur les axes des coordonnées, on devra toujours pouvoir rendre l'un des réseaux semblable à l'autre par une extension ou un raccourcissement suivant l'un des axes; il suffira alors d'agrandir ou de diminuer ce réseau tout en le conservant semblable à lui-même, pour que la coïncidence avec le premier puisse avoir lieu.

Les essais de coïncidence ont été faits avec de très petits réseaux photographiques transparents sur verre (de 1^{cm} à 2^{cm} de

Digitized by Google

côté). On projetait l'un de ces réseaux sur l'autre, en même temps qu'on produisait la contraction de cette projection suivant un axe en faisant tourner le réseau projeté autour de l'autre axe et qu'on en modifiait les dimensions en faisant varier sa distance à l'objectif de projection; la coïncidence était appréciée au moyen d'un oculaire convenablement disposé. La petitesse des réseaux permettait d'opérer sensiblement en lumière parallèle. Les échelles portées par les axes des réseaux permettaient de reproduire graphiquement l'ensemble de la superposition, qu'on pourrait du reste photographier directement.

La *fig.* 6 montre la superposition des réseaux complets de l'acide carbonique et de l'éthylène; on voit que l'ensemble est réellement celui du réseau d'un gaz unique.

Malheureusement ces deux réseaux sont les seuls contenant le point critique que l'on possède dans des limites aussi étendues de pression.

Dans des limites plus restreintes, la *fig.* 7 montre la superposition du réseau de l'acide carbonique, avec ceux de l'éther (de 50° à 180°) dû à MM. W. Ramsay et S. Young, et de l'air (de 0° à —145°) dû à M. Witkowski. Malheureusement, pour l'air et l'éther, les limites de pression sont très restreintes; cela est d'autant plus regrettable que la différence considérable des températures critiques (de —140° à +195°) rendait la comparaison particulièrement intéressante.

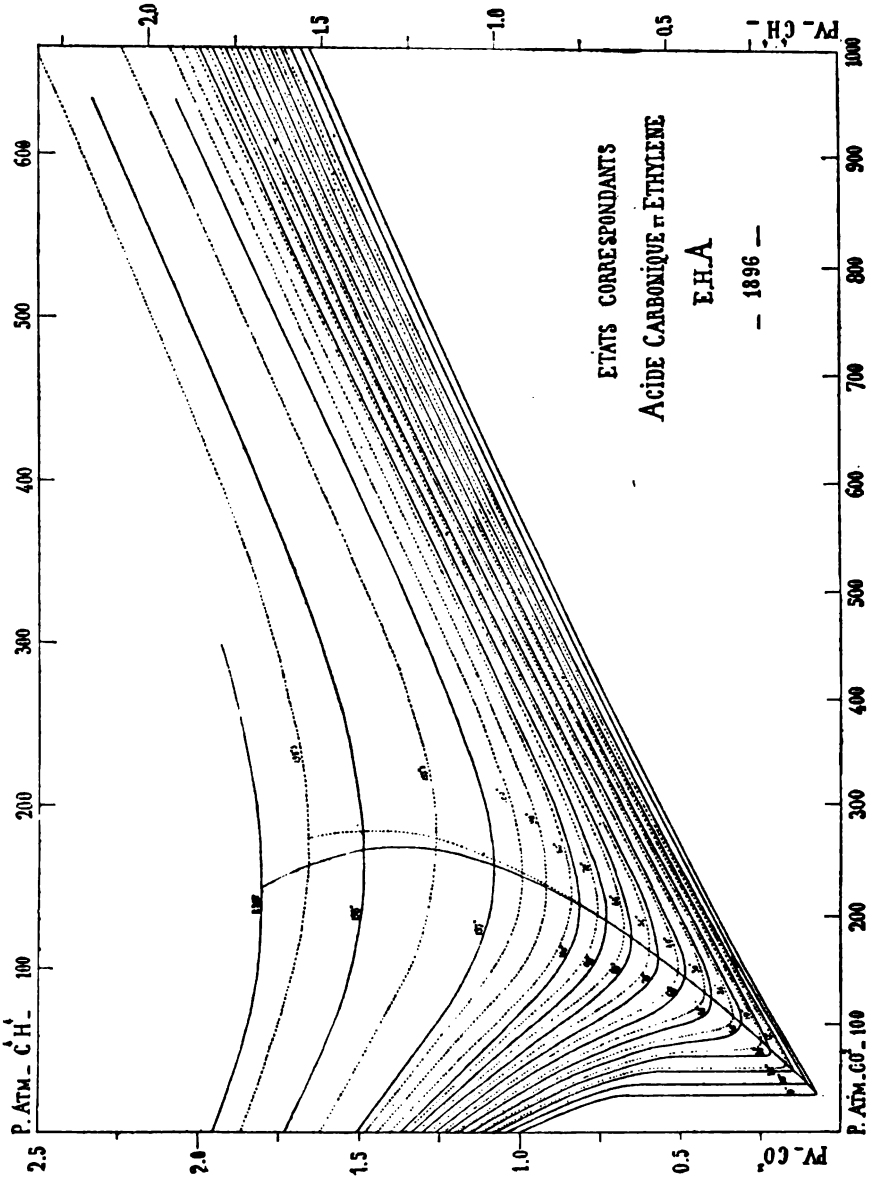
On voit que la coïncidence de la partie commune aux trois réseaux est satisfaisante, mais il ne faut pas se dissimuler qu'elle est plus facile à réaliser ici que si les parties quasi-rectilignes étaient beaucoup plus prolongées, quoique, pour l'acide carbonique et l'éther, ces parties d'isothermes (à peine amorcées pour l'air) paraissent bien s'engager dans la même direction.

Je remarquerai, en passant, que la méthode se prête facilement à la détermination des constantes critiques (comme cas particulier) de l'un des corps pour lesquels la coïncidence des réseaux a lieu, si, pour l'autre, ces constantes sont connues, puisque les points critiques coïncident pendant la superposition; j'ai fourni ainsi une détermination des constantes critiques de l'air, de l'éther et de l'éthylène, mais je n'insiste pas sur ce point, pour ne point sortir de mon programme.

Digitized by Google

M. Raveau a proposé une modification ingénieuse à la méthode

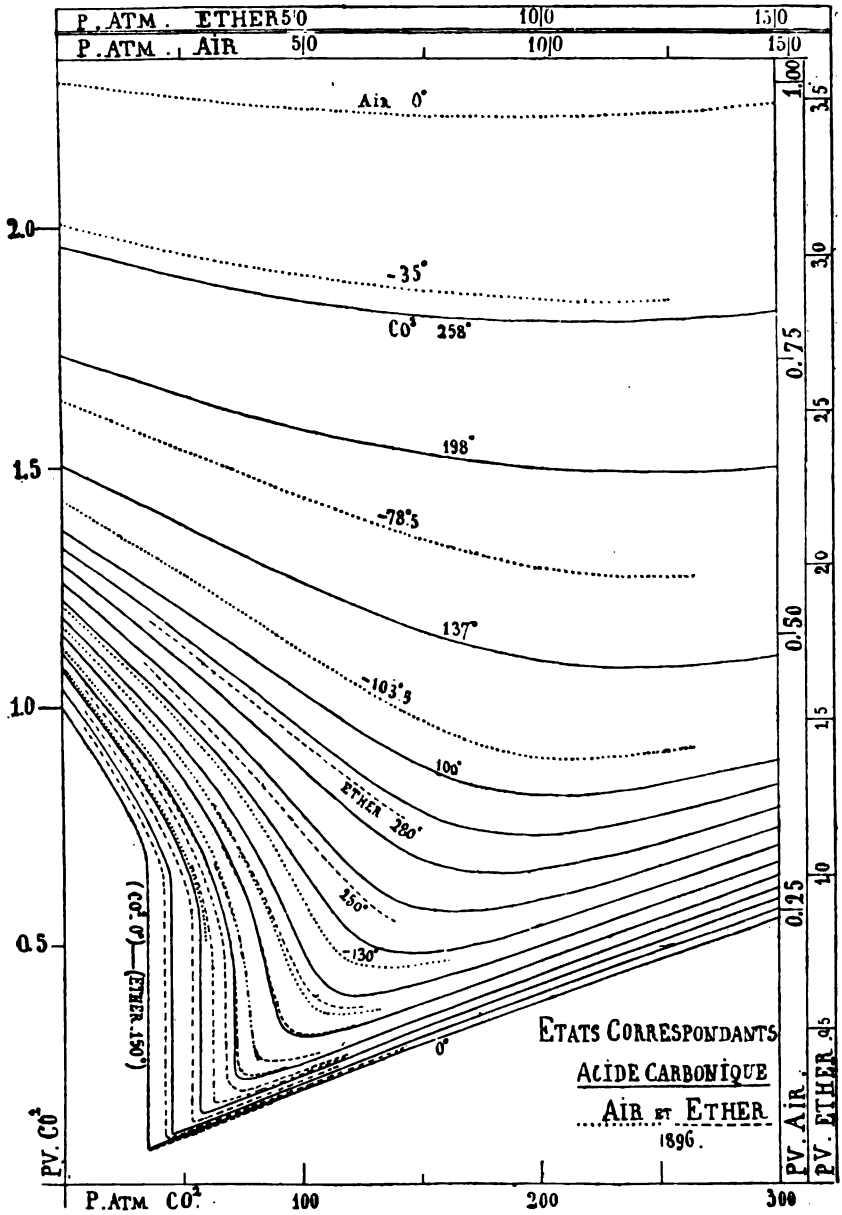
Fig. 6.



que je viens d'exposer : il a remarqué que les changements d'unités

Digitized by Google

Fig. 7.



Digitized by Google

correspondant à une contraction ou une extension sur chaque axe, se traduisaient, si au lieu de prendre les volumes et les pressions on prenait leurs logarithmes pour construire les réseaux, par l'addition d'une longueur constante sur chacun de ces axes. Par suite, les réseaux ainsi construits devront pouvoir être amenés à la coïncidence par une simple translation de l'un d'eux parallèlement aux axes. Le seul reproche qu'on puisse faire à cette manière d'opérer, c'est que sa sensibilité se trouve très inégalement répartie dans les différentes régions des réseaux. Cependant, en comparant les réseaux de l'acide carbonique et de l'éthylène, M. Raveau est arrivé, notamment pour les constantes critiques de ce dernier gaz, à des résultats identiques à ceux auxquels j'avais moi-même été conduit.

Tout récemment, de nouvelles et intéressantes recherches sur les états correspondants ont été tentées; elles sont dues principalement à M. S. Young et à M. Mathias; ces recherches sont surtout relatives aux phénomènes dépendant de l'état de saturation et à la loi du diamètre rectiligne de MM. Cailletet et Mathias. C'est un point en dehors de mon programme, ainsi que je l'ai déjà dit. Il résulte de l'ensemble de ces recherches, tout d'abord que l'étude des phénomènes de saturation présente de très grosses difficultés, ce qui était facile à prévoir; ensuite, que les lois des états correspondants n'auraient pas le degré de généralité qu'on leur avait tout d'abord attribué; ces lois ne sont satisfaites que pour des groupes de corps. Du reste, ces questions sont encore trop peu avancées pour que j'insiste à leur sujet, le cadre de ce Rapport m'imposant de rester dans les grandes lignes et les généralités; je supposerai donc dans la suite qu'il 'sagit de groupes de corps pour lesquels il y a une réduite, c'est-à-dire dont les réseaux peuvent être amenés à la coïncidence.

Il me reste maintenant à examiner l'ensemble des lois de correspondance dans lesquelles interviennent non seulement les trois variables p, v, t, mais encore les divers coefficients de la Physique et de la Thermodynamique, et qui sont une forme très intéressante de la loi des états correspondants.

M. Van der Waals a énoncé, et vérifié avec les données dont il disposait, les lois suivantes :

« *Les coefficients de dilatation des corps à des états corres-*

Digitized by Google

pondants sont inversement proportionnels à la température critique absolue. »

« *A des températures et des pressions correspondantes les coefficients de compressibilité sont inversement proportionnels à la température critique.* »

« λ_1 *étant la chaleur latente moléculaire,* T_1 *la température critique absolue et* T *la température absolue, on a la relation* $\frac{\lambda_1}{T_1} = F\left(\frac{T}{T_1}\right)$, F *étant une même fonction pour tous les corps.* »

M. G. Darzens a montré qu'on avait également la relation $\frac{\lambda_1}{T} = F\left(\frac{T}{T_1}\right)$.

M. S. Young a énoncé la loi qui suit :

« *A des températures correspondantes, le produit de la pression d'une vapeur saturée par son volume spécifique, divisé par la température absolue, donne un quotient, le même pour les différents corps.* »

Je suis moi-même arrivé sans aucune hypothèse à la loi suivante dont celle de M. S. Young est un cas particulier :

« *Pour tous les corps pris dans des états correspondants le quotient* $\frac{pv}{T}$ *est constant,* v *étant le volume moléculaire.* »

Enfin je rappellerai encore le résultat suivant dû à M. Darzens (1896): « *La différence de l'entropie moléculaire entre deux états* A *et* B *est la même pour tous les corps de constitutions moléculaires semblables, si on la compare dans des états correspondants.* »

Toutes ces lois, et d'autres encore, ont été déduites de la notion des états correspondants au moyen d'artifices particuliers plus ou moins compliqués, quelquefois d'hypothèses ou de lois approximatives; j'ai pensé qu'il devait exister une règle générale permettant de les écrire toutes pour ainsi dire *a priori* et sans tâtonnements; la considération des propriétés les plus simples des fonctions homogènes m'a conduit (1897) à une solution très simple de la question :

Soient

$$C = f(pvt) \quad \text{et} \quad C' = f(p'v't')$$

Digitized by Google

les valeurs du même coefficient pour deux points correspondants quelconques de deux corps suivant la loi des états correspondants.

Soient, de même,

$$C_1 = f(p_1 v_1 t_1) \qquad \text{et} \qquad C'_1 = f(p'_1 v'_1 t'_1)$$

les mêmes coefficients pour deux autres points correspondants quelconques, les points critiques par exemple, et soient $p^m v^n t^s$ les dimensions de f qui est homogène; j'arrive sans difficulté aux relations que voici :

$$\text{(A)} \qquad \frac{C}{C'} = \frac{C_1}{C'_1} = \frac{f(pvt)}{f(p'v't')} = \frac{f(p_1 v_1 t_1)}{f(p'_1 v'_1 t'_1)}.$$

On pourra du reste modifier ces relations en tenant compte de la suivante déjà indiquée plus haut :

$$\text{(B)} \qquad \frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'};$$

mais alors les lois auxquelles on arrivera se rapporteront aux corps pris en quantités moléculaires, puisque v et v' sont ici les volumes moléculaires.

Par exemple :

La chaleur latente de vaporisation a pour dimensions pv; on aura donc

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{pv}{p'v'} = \frac{p_1 v_1}{p'_1 v'_1}.$$

Si l'on tient compte de (B), on pourra écrire

$$\frac{\lambda_1}{\lambda'_1} = \frac{T}{T'} = \frac{T_1}{T'_1},$$

λ_1 et λ'_1 étant les chaleurs latentes moléculaires.

Cette double relation contient évidemment, réunies, la loi de Van der Waals énoncée ci-dessus et la modification de M. Darzens.

Le coefficient de dilatation sous volume constant (α) a pour dimension T^{-1}. On pourra donc écrire, en tenant compte de (B),

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\alpha_1}{\alpha'_1} = \frac{T'}{T} = \frac{T'_1}{T_1} = \frac{p'v'}{pv} = \frac{p'_1 v'_1}{p_1 v_1}.$$

Digitized by Google

La première de ces égalités est la loi ci-dessus de Van der Waals.

Le coefficient de dilatation sous volume constant (β) a les mêmes dimensions que (α); on arrivera donc au même résultat et l'on aura la loi

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{\beta}{\beta_1}.$$

Une relation analogue existe entre tous les coefficients de mêmes dimensions.

Le coefficient de compressibilité cubique (μ) a pour dimension p^{-1}. On aura donc

$$\frac{\mu}{\mu_1} = \frac{\mu_1}{\mu'_1} = \frac{p'_1}{p_1} = \frac{p'}{p} = \frac{T'_1 v_1}{T_1 v'_1} = \frac{T' v}{T v'},$$

d'où la loi ci-dessus de Van der Waals.

On trouverait sans plus de difficultés les lois relatives aux coefficients l et h de la Thermodynamique, aux coefficients de pression, aux coefficients angulaires des isothermes, etc., etc.

Les quantités de chaleur dont les variations ne sont point différentielles exactes, et par suite ne sont point exprimables en fonction de pvt, ne pourront donc point être traitées de la même manière, mais il n'en sera pas ainsi de l'entropie; on conçoit donc la possibilité de la loi ci-dessus de M. Darzens; la même remarque s'applique à la *différence* des deux chaleurs spécifiques ($C - c$), qui est une fonction de p, v, t de dimensions $\frac{pv}{T}$.

On aura donc dans ce cas

$$\frac{C - c}{C' - c'} = \frac{C_1 - c_1}{C'_1 - c'_1} = \frac{pv}{T}\,\frac{T'}{p'v'} = 1.$$

Ainsi, *pour des points correspondants les différences* ($C - c$) *des deux chaleurs spécifiques sont égales.*

Enfin il résulte de deux formules bien connues de la Thermodynamique que les variations de ces chaleurs spécifiques à température constante, dont ces formules donnent les dimensions, sont aussi régies par des lois de correspondance si on les considère entre des limites qui soient des états correspondants, comme dans le cas de la loi énoncée par M. Darzens pour l'entropie, etc., etc.

Digitized by Google

En résumé, les relations A et B, ci-dessus, permettent d'écrire *a priori* et sous toutes leurs formes les lois de correspondance que suivent les divers coefficients, pour les groupes de corps dont les réseaux sont superposables, c'est-à-dire pour lesquels il existe une réduite.

Quant à la généralité de la loi de Van der Waals, la nécessité de former des groupes n'enlève rien à son importance; elle devient un instrument de classement dont les services feront sans doute oublier ce qu'avait de séduisant le caractère de simplicité et de généralité de la loi qu'on avait d'abord entrevue, je pourrais même dire souhaitée; l'œuvre de Van der Waals conserve donc toute son importance et sa fécondité.

Les lois de correspondance, notamment sous les formes où elles s'appliquent aux divers coefficients, sont comme le complément de celles que suivent ces mêmes coefficients considérés en eux-mêmes; les premières sont pour ainsi dire les lois suivant lesquelles les secondes s'adaptent aux différents corps; les deux points de vue se complètent; il m'a donc paru naturel de ne pas les séparer; voilà pourquoi j'ai cru pouvoir les réunir sous le titre de *Statique expérimentale des fluides,* les plaçant du reste en dehors de toute hypothèse et de toute théorie, et ne les considérant que comme un ensemble de lois purement expérimentales.

Digitized by Google

STATIQUE DES FLUIDES

(MÉLANGES);

PAR J.-D. VAN DER WAALS,

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES D'AMSTERDAM.

Les mélanges.

L'hypothèse consistant à regarder les fluides comme composés d'un grand nombre de particules mobiles invariables, douées d'étendue et d'une attraction qui ne s'exerce qu'à de très petites distances, a conduit à des résultats qui semblent, en général, conformes à l'expérience. Elle explique l'état liquide comme la conséquence d'un plus grand rapprochement des molécules, et montre qu'il n'est pas nécessaire d'admettre dans l'état liquide des molécules plus complexes que dans l'état gazeux. Elle ne nie pas la possibilité d'exceptions. D'accord avec la théorie qui suppose l'existence de substances composées, à l'état gazeux, de molécules en partie simples et en partie complexes (dissociation ou association), elle entrevoit l'existence possible de substances constituées, à l'état liquide, par des molécules plus complexes qu'à l'état gazeux. Mais elle amène à croire que les lois mêmes régissant ces cas plus compliqués ne pourront être prévues, si l'on ne connaît d'avance les lois qui régissent le cas le plus simple. Elle admet donc l'existence de substances normales et de substances anormales, et montre que la première de ces catégories doit obéir à la loi des états correspondants.

Cette même hypothèse a naturellement conduit à envisager les mélanges, même à l'état liquide, comme composés de molé-

Digitized by Google

cules invariables. En acceptant cette supposition, on ne nie pas qu'il y ait des exceptions. Les mélanges dont un des composants est une substance anormale et *a fortiori* les mélanges composés de deux substances anormales feront exception. En outre il peut exister une action chimique entre les deux substances, ou l'une d'elles peut subir la dissociation électrolytique. Dans tous ces cas les lois qui régissent les phénomènes seront autres que dans ceux où l'hypothèse est satisfaite. Mais même dans ces cas plus compliqués les lois ne pourront être prévues si l'on ne connaît pas les lois qui régissent le cas plus simple; on a donc le droit de croire qu'une théorie qui présuppose l'invariabilité des molécules d'un mélange, même dans l'état liquide, doit présenter un grand intérêt. En 1889, j'ai exposé une telle théorie sous le titre: *Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes* (1). Comme j'avais l'intention d'y revenir après avoir examiné de plus près les différents phénomènes qui rentrent dans ce sujet, je ne l'ai traitée que d'une manière trop succincte, ce qui a certainement nui à sa clarté. Plus tard j'en ai examiné plusieurs chapitres plus en détail (2), et actuellement une étude détaillée, accompagnée d'une discussion des expériences entreprises pour vérifier les résultats obtenus, est en voie de publication. Elle paraîtra comme tome II de mon travail *Ueber die Continuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes*. Pour en vérifier les résultats il a fallu faire de nouvelles expériences, car la plupart des expériences sur les mélanges entreprises jusqu'ici ou bien avaient été faites avec des substances anormales, ou bien portaient sur d'autres cas d'exception. Par exemple, dans un grand nombre de cas, l'une des matières mélangées était l'eau, qu'on a reconnue maintenant comme une des substances le plus fortement anormales, et l'on y avait dissous des sels, des acides, des bases, qui subissent la dissociation électrolytique.

C'est à l'initiative de M. Kamerlingh Onnes que sont principalement dues les expériences qui ont mis en état de juger l'exactitude des conclusions auxquelles la théorie moléculaire conduit. Et, quoiqu'il faille encore beaucoup plus d'expériences avant de

(1) *Verslagen der Koninklijk Akademie te Amsterdam*, *passim*.
(2) Voir *Archives néerl.*, t. XXIV et suiv.

Digitized by Google

pouvoir porter un jugement définitif sur toutes les lois qui en découlent dans les circonstances les plus diverses, on peut affirmer déjà que les principales prévisions de la théorie sont exactes. Parmi ces prévisions de la théorie on peut signaler les phénomènes critiques des mélanges et la condensation rétrograde. Et c'est en prenant cette théorie pour guide que je me propose d'écrire ce Rapport sur les *mélanges*.

Les phases homogènes.

S'il ne s'agissait que de phases homogènes d'un mélange, la théorie entière se bornerait à la connaissance de la relation entre la *pression*, le *volume*, la *température* et la *quantité* des deux composants. Soient M_1 et M_2 les masses moléculaires des deux matières mélangées et $M_1(1-x)$ et M_2x les masses des substances qui composent le mélange; on peut dire qu'on a un nombre égal de molécules, quelle que soit la valeur de x, qui doit naturellement être comprise entre 0 et 1. Soient p la pression, v le volume de la quantité $M_1(1-x)+M_2x$, qu'on peut nommer le volume moléculaire, T la température; il suffirait donc de connaître la fonction

$$p = \varphi(v, x, T).$$

Pour cette fonction j'ai admis la formule :

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = MRT.$$

Par des considérations relevant de la théorie cinétique, on établit cette formule en trouvant pour a_x et b_x les valeurs :

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2$$
$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2.$$

Les constantes a_1, b_1 sont celles qui entrent dans l'équation caractéristique de la substance que l'on regarde comme la première composante, de même a_2 et b_2 sont les constantes de l'autre composante. Le terme $2a_{12}x(1-x)$ provient de l'attraction des molécules hétérogènes. La constante b_{12} a la signification suivante : De même que b_1 représente la moitié du volume d'un nombre de sphères égal au nombre des molécules, en attribuant à ces sphères

Digitized by Google

un rayon égal à la distance des centres au moment du contact, la valeur de b_{12} est la moitié du volume si l'on attribue à ces sphères un rayon égal à la distance des centres des molécules hétérogènes au moment du choc. La valeur de b_1 serait donc quatre fois le volume total des molécules, si toutes les molécules étaient de la première espèce, en prenant pour unité le volume apparent du gaz à la pression et à la température normales. Mais la valeur de b_x est moindre. Si l'on a $x = \frac{1}{2}$, on trouve

$$b_x = \frac{b_1 + 2b_{12} + b_2}{4},$$

ce qui serait égal à $\frac{b_1 + b_2}{2}$, si l'on pouvait admettre $b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2}$. Les calculs seraient plus simples si l'on pouvait poser

$$b_x = b_1(1 - x) + b_2 x,$$

mais la théorie ne le permet qu'à titre d'approximation. Quant à la valeur de a_{12}, M. Daniel Berthelot a pensé qu'elle sera toujours égale à $\sqrt{a_1 a_2}$. Si les attractions moléculaires avaient le caractère de l'attraction universelle, qui ne dépend que des masses et des distances, on serait peut-être autorisé à poser $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$. Mais les attractions moléculaires semblent dépendre, en outre, d'autres qualités de la matière, et il me semble plus prudent de garder le symbole a_{12} jusqu'à ce que les expériences mettent en état de décider si a_{12} ne dépend que de a_1 et de a_2. La question n'est pas sans intérêt, car, s'il en était ainsi, les propriétés des mélanges ne dépendraient que des propriétés des composants à l'état isolé.

MM. Kuenen, Verschaffelt et Quint ont entrepris une série de mesures pour mettre à l'épreuve l'équation

$$\left(p + \frac{a_x}{v^2}\right)(v - b_x) = \mathrm{MRT}.$$

M. Kuenen a examiné des mélanges, en diverses proportions, de CO^2 et CH^3Cl, M. Verschaffelt des mélanges de CO^2 et H^2, et M. Quint des mélanges de C^3H^6 et ClH. Ils ont comprimé, à différentes températures constantes, des mélanges dont la quantité et la composition étaient connues, à l'aide de la pompe

Digitized by Google

Cailletet. Les pressions variaient de 20 à 30 atmosphères jusqu'à des pressions où l'homogénéité cesse, et, en plusieurs cas, même jusqu'aux pressions où l'homogénéité est de nouveau rétablie. Un examen des résultats de leurs expériences montre que la formule donnée peut représenter leurs mesures. Il subsiste seulement des divergences de l'ordre de celles qui restent quand on examine une substance simple, et qui sont dues à la circonstance que la loi de variabilité de a et de b n'est pas encore connue. Mais le fait que la valeur de a_x et celle de b_x doivent être représentées par une formule du second degré résulte nettement de leurs mesures. Kuenen et Quint ont pu déterminer les valeurs de a_1, a_2, a_{12}, b_1, b_2, et b_{12}. La valeur de b_{12} a été trouvée plus petite que $\frac{b_1 + b_2}{2}$. Mais il serait désirable que des recherches semblables fussent étendues à quantité d'autres mélanges.

Des recherches d'un autre ordre encore viennent de mettre en évidence l'exactitude de la forme admise pour a_x et b_x. Les densités des gaz, qui, suivant la règle d'Avogadro, doivent être proportionnelles aux masses moléculaires, et, pour un mélange, proportionnelles aux masses moléculaires moyennes, ne sont pas celles que l'on trouve par l'expérience. Ce seraient les densités que l'on trouverait si l'on pouvait les déterminer sous une pression nulle. Les densités déterminées sous une pression égale à 1 atmosphère et à 0° doivent être divisées par $(1 + a_x)(1 - b_x)$ pour trouver les densités théoriques. Les recherches de savants français, notamment de M. Daniel Berthelot, ont montré que seulement quand on prend pour $a_x - b_x$ une formule du second degré en x, les nombres obtenus pour les densités moyennes sont en bon accord.

Une manière indirecte de vérifier la formule donnée, c'est de la comparer aux lois approximatives établies pour un mélange, et de voir si les écarts concordent avec ceux qu'indique la formule. La première loi approximative, qui est déjà de date ancienne, a été donnée par Dalton et pourrait être exprimée de la manière suivante : *La pression d'un mélange est la somme des pressions que les composants exerceraient s'ils étaient seuls dans le volume donné.* La formule indique que la marche de $(p_1 + p_2 - p)$, qu'on peut nommer l'*écart de la loi de Dalton,* suit la marche de

Digitized by Google

l'écart de la loi de Boyle pour une substance simple. Au-dessous d'une certaine pression elle est d'abord positive; elle s'accroît avec la diminution du volume, atteint un maximum, puis descend jusqu'à zéro, pour devenir négative sous de plus grandes pressions, la valeur négative croissant jusqu'à l'infini. Cette marche de l'écart de la loi de Dalton a déjà été remarquée par M. Margules, en discutant les expériences de M. Andrews.

Une deuxième loi approximative a été énoncée par M. Amagat : *Les composants d'un mélange occupent le volume qu'ils occuperaient s'ils étaient seuls sous la pression et à la température du mélange.* Cela revient à supposer que, si deux substances se mélangent sous pression constante, il n'y aura pas de contraction du volume. La formule donne pour $[v - v_1(1-x) - v_2 x]$, qu'on peut nommer l'*écart de la loi d'Amagat,* la valeur

$$\Delta v = x(1-x)\left[\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{1+\alpha t} - (b_1 + b_2 - 2b_{12})\right].$$

Cette valeur est indépendante de la pression, mais ce n'est qu'une valeur approximative. Comme $a_1 + a_2 - 2a_{12}$ et $b_1 + b_2 - 2b_{12}$ sont probablement toujours positives, on peut dire que, au-dessous d'une certaine température, la contraction est négative. Elle est constante, mais le rapport de la contraction du volume du mélange s'accroît naturellement avec la pression. Une discussion plus exacte montre cependant qu'elle n'est pas absolument constante, et si la pression est très élevée, ou la densité très grande, elle change de signe et l'on a alors une véritable contraction.

On pourrait encore donner une troisième loi approximative sous la forme suivante :

Un composant d'un mélange exerce la même pression qu'il exercerait si les molécules de l'autre composant étaient remplacées par des molécules du premier composant.

Si l'on nomme p_1 la pression dans le cas où les molécules sont de première espèce, et p_2 la pression dans le cas opposé, l'écart de cette loi approximative peut être mis sous la formule

$$p - p_1(1-x) - p_2 x.$$

Les recherches de M. Verschaffelt et de M. Quint permettent d'apprécier la valeur de l'écart. Ils ont eu soin de déterminer,

Digitized by Google

pour les différentes valeurs de x, les volumes qui contiennent un nombre égal de molécules, et pour des pressions qui ne sont pas trop élevées, leurs mesures confirment les prévisions de la théorie, qui, sous de faibles pressions, donne la valeur de

$$p - p_1(1-x) - p_2 x$$

égale à

$$x(1-x)\frac{(a_1 + a_2 - 2a_{12}) - (b_1 + b_2 - 2b_{12})(1+\alpha t)}{v^2}.$$

Pour de faibles pressions, cette troisième loi approximative s'accorde avec celle d'Amagat.

Remarquons, avant de terminer cet aperçu des propriétés des phases homogènes d'un mélange, qu'elles seront soumises à la loi des états correspondants. On devra donc prendre, pour données critiques d'un mélange à composition donnée, celles qui, comme pour une substance simple, correspondent au point pour lequel la valeur de $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{T,x}$ et celle de $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_{T,x}$ sont égales à zéro. Malheureusement, ce point ne peut être réalisé, sauf dans un cas fort exceptionnel. En discutant les propriétés des phases coexistantes, nous verrons qu'une telle phase homogène est en équilibre instable, et se divise en deux phases distinctes. L'expérience ne peut donc pas faire connaître les valeurs de p_c, v_c et T_c pour un mélange de composition donnée. Le calcul donne leurs valeurs, comme pour une substance simple, par les formules

$$v_c = 3b_x, \qquad MRT_c = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x} \qquad \text{et} \qquad p_c = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b_x^2}.$$

Jusqu'ici aucune tentative n'a été faite pour contrôler cette conséquence de la formule.

Toutes les phases homogènes, données par la formule caractéristique d'un mélange, sont des états en équilibre. Mais, comme l'équilibre peut être stable ou instable, et comme des équilibres instables ne peuvent jamais se réaliser, il restera à discuter ce qui adviendra dans ces cas d'équilibre instable.

Nous verrons qu'alors le mélange se divisera en deux, peut-être en trois phases distinctes. Ces phases coexistantes n'auront ni la même densité, ni la même composition. Mais ce seront des phases

Digitized by Google

entièrement déterminées, dès que la température et la pression seront données. La pression ne dépend pas de la quantité relative de ces phases, c'est-à-dire qu'on peut ajouter à une des phases présentes, ou la diminuer sans influer sur la valeur de la pression.

L'équation caractéristique des mélanges, comme celle d'une substance simple, a été établie sur des considérations cinétiques, appartenant au domaine de la Mécanique. La Thermodynamique propre n'y a contribué en rien. Par sa nature, elle ne s'occupe pas de la nature des corps qui sont soumis à ses lois. Donc ces lois ne pourront jamais faire connaître comment les corps sont constitués. Cette *Thermodynamique,* qui ne donne des lois que pour le cas d'équilibre, et que, pour cette raison, on ferait mieux de nommer *Thermostatique,* est donc impuissante à faire connaître l'équation caractéristique, mais elle intervient pour déterminer les propriétés des phases coexistantes. A la rigueur, on pourrait s'en dispenser. On pourrait établir les propriétés des phases coexistantes aussi par des considérations cinétiques. Mais cette méthode nous écarterait trop des méthodes ordinaires, et, du moins pour le présent, elle ne possède pas le degré de rigueur des méthodes thermodynamiques. C'est en appliquant les propriétés de la fonction $\psi = \varepsilon - T_1 \eta$, l'énergie libre, au mélange en équilibre qu'on trouve le plus aisément les propriétés des phases coexistantes.

Les symboles ψ, ε, η et d'autres que nous rencontrerons dans la suite sont empruntés au travail de M. Willard Gibbs : *On the equilibrium of heterogeneous substances.* Ce travail, quoique connu tardivement, a exercé une influence toujours grandissante sur la connaissance des propriétés de l'équilibre coexistant.

Les phases coexistantes.

Une discussion approfondie des conditions d'équilibre d'un mélange qui n'est pas soumis à des forces extérieures démontre que, en premier lieu, la distribution doit être telle qu'on puisse la considérer comme une juxtaposition de phases homogènes. C'est-à-dire, dans chaque partie, quelque peu d'étendue qu'elle ait, les molécules doivent être distribuées selon les chances de la probabilité, et les vitesses des molécules selon la loi de Maxwell. M. Boltz-

Digitized by Google

mann, à qui nous devons des recherches savantes sur ce sujet, désigne cette condition sous le nom de *ungeordnet,* qu'on pourrait traduire par *sans arrangement régulier*. En second lieu, la force vive moyenne de chaque molécule doit être la même, c'est-à-dire que la température de chaque partie du vase qui renferme le mélange doit être la même. Ces conditions étant remplies, la matière s'arrangera dans un volume donné, de telle sorte que la somme totale de l'énergie libre ait une valeur minima. Il résulte de cette condition d'équilibre qu'une surface géométrique qui, pour une température donnée, représente l'énergie libre d'une quantité $M_1(1-x)+M_2x$, remplissant en phase homogène un volume v, peut servir pour élucider toutes les questions concernant le nombre et les qualités des phases dans lesquelles la substance se divisera.

Un point de cette surface, au voisinage immédiat duquel la surface est située au-dessus du plan tangent, représente une phase stable, tandis qu'un point au voisinage duquel la surface, dans quelques directions, se trouve au-dessous du plan tangent, représente une phase instable et, par conséquent, irréalisable. Dans le premier cas, la surface est convexo-convexe, vue d'en bas; dans l'autre cas, convexo-concave. Un point où la surface est convexo-convexe, mais dont le plan tangent coupe la surface dans d'autres points, situés à plus grande distance, représente bien une phase stable, mais dont la stabilité n'est pas absolue. La limite des phases dont la stabilité est absolue se trouve dans les points dont le plan tangent touche la surface encore en un autre point. La droite qui réunit les deux points de contact représente les cas dans lesquels le mélange s'est divisé en deux phases coexistantes. Si l'on ajoute à la surface représentant l'énergie libre des phases homogènes la surface réglée formée par les intersections successives d'un plan qu'on fait rouler sur cette surface et qui, par conséquent, repose sur la courbe connodale, on peut se rendre compte de tous les phénomènes de condensation d'un mélange.

Tout ce qu'il faut donc connaître, pour construire cette surface, est la valeur de ψ, exprimée en fonction de v et x. On la déduit de l'équation différentielle

$$d\psi = -p\,dv + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{vT} dx,$$

Digitized by Google

qui mène à

$$\psi = -\int p\, dv + \varphi(x).$$

Cette fonction φ, qui reste indéterminée après l'intégration, est naturellement indépendante du volume. On peut donc la déterminer en supposant que le mélange se trouve dans un volume infiniment grand; c'est-à-dire que les composants peuvent être regardés comme des gaz parfaits. Dans ce cas, il résulte des calculs de M. Gibbs qu'elle a la forme suivante :

$$\varphi(x) = \mathrm{MRT}\,[(1-x)\log(1-x) + x\log x].$$

Cette valeur de $\varphi(x)$ montre qu'elle est aussi indépendante de la nature des composants; observation importante, parce que cette propriété de $\varphi(x)$ expliquera les lois connues des solutions diluées. Quand on pose $\varphi(x)$ indépendante de la nature des molécules mélangées, il faut faire exception pour le cas où les deux composants seraient identiques. On pourrait regarder une substance simple comme un mélange de $(1-x)$ et x molécules identiques. Mais, dans ce cas, il faut poser $\varphi(x) = 0$; c'est pour cette raison qu'on parle quelquefois du *paradoxe de Gibbs*. M. Wiedeburg a essayé d'expliquer le paradoxe par l'emploi de parois semi-perméables dont on pourrait faire usage dans le cas de molécules entre lesquelles il y a une différence, mais qui ne peuvent servir dans le cas de molécules identiques, la fonction $-\varphi(x)$ représentant l'accroissement de l'entropie dans la diffusion.

A la rigueur, c'est une question qu'on pourrait passer sous silence dans notre théorie, parce que toutes les conséquences auxquelles nous parviendrons seront aussi applicables dans le cas de molécules identiques.

La valeur de ψ peut donc être écrite sous la forme

$$\psi = -\mathrm{MRT}\log(v - b_x) - \frac{a_x}{v} + \mathrm{MRT}\,[(1-x)\log(1-x) + x\log x]$$

ou

$$\psi = -\mathrm{MRT}(1-x)\log\frac{v-b_x}{1-x} - \mathrm{MRT}\,x\log\frac{v-b_x}{x} - \frac{a_x}{v}.$$

La valeur de T étant donnée, on peut regarder la surface ψ comme étant connue. Pour trouver des phases coexistantes, on n'a qu'à y appliquer un plan qui touche en deux points, et les

Digitized by Google

volumes et les valeurs indiqués par ces points font connaître les densités et les compositions. De même on peut trouver les valeurs de $\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_x = -p$ et les valeurs de $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_v$. En envisageant la question du côté mathématique, tout est résolu. Mais, pour démêler les lois physiques, il reste encore beaucoup à faire, et, dans les pages suivantes, je veux essayer de donner un aperçu des principales lois physiques qu'on a su tirer de la formule donnée.

A. **Coexistence du liquide et de la vapeur.** — A basse température les sections de la surface, perpendiculaires à l'axe des x, sont des courbes qui, pour de très grands volumes et aussi pour de très petits volumes, sont convexes, vues d'en bas. Mais, pour des volumes intermédiaires, c'est le contraire. On peut donc y appliquer une bitangente. Entre les volumes des points où la bitangente touche, il y a donc deux points d'inflexion. A basse température, la surface ψ aura donc une telle configuration qu'un plan tangent pourra rouler sur la surface en la touchant dans une série de points situés du côté des petits volumes, et dans une autre série de points situés du côté des grands volumes.

A chaque point de la première série correspond un point conjugué de l'autre. Le lieu géométrique de ces nœuds conjugués, c'est la connodale, dont les deux branches, représentant les phases coexistantes *liquide* et *gazeuse,* doivent être considérées comme comprises dans une seule formule, parce qu'elles proviennent d'une seule opération qui doit être appliquée à la formule ψ pour les déterminer. La configuration entière, située entre les deux branches de la connodale, a reçu le nom de *pli.* M. Korteweg a examiné les propriétés d'une telle configuration et, en particulier, les propriétés des plis, s'ils ne s'étendent pas à travers la surface entière.

Le point où un pli vient à se terminer a reçu le nom de *point de plissement* et sera d'une grande importance dans l'étude des circonstances critiques d'un mélange.

Entre les deux branches de la connodale est compris le lieu géométrique des points qui peuvent être regardés comme la limite entre les phases stables et les phases instables. On le nomme la *spinodale.* Si un pli vient à se terminer, la connodale et la spinodale se touchent dans le point de plissement.

Digitized by Google

Soient les deux nœuds conjugués distingués par les indices 1 et 2. La condition que le plan tangent en 1 s'identifie avec le plan tangent en 2 mène aux trois équations

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_2,$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_2,$$

$$\left(\psi - x\frac{\partial\psi}{\partial x} - v\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\psi - x\frac{\partial\psi}{\partial x} - v\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_2.$$

Comme T est donné, il suffit de donner x_1 pour calculer x_2, v_1 et v_2. C'est-à-dire que, pour une composition donnée du liquide, on peut calculer la composition de la vapeur coexistante et les volumes moléculaires des deux phases; mais, de même que pour une substance simple, on a ordinairement attaché plus de prix à la connaissance de la pression qu'à la détermination des densités des phases coexistantes. Et dans ces derniers temps, on a fait quantité de recherches pour déterminer comment la pression varie quand la composition du liquide varie. Malheureusement, on a rarement déterminé la variation de la phase de vapeur, quoique théoriquement elle ait une égale importance. Et souvent aussi l'on ne s'est pas occupé de la question de savoir si le cas examiné était un cas normal ou anormal.

La théorie ne saurait donner pour $p = f(x_1)$ une formule explicite. Pour calculer la pression, il faut éliminer des trois équations les valeurs de x_2 et de v_2, et puis calculer p à l'aide de x_1 et v_1. Ces éliminations ne peuvent être effectuées. Mais l'équation différentielle entre dp, dx et $d\mathrm{T}$ permet de comparer les résultats des expériences avec les prévisions de la théorie.

B. **Équation différentielle des phases coexistantes.** — Quand on passe d'une paire de phases coexistantes à une paire voisine, soit en variant la pression, soit en variant la température, et qu'on représente par dx_1 la variation en composition d'une de ces phases, et par dx_2 la variation de l'autre, il existe entre ces variations la relation suivante :

$$v_{21}\,dp = \frac{w_{21}}{\mathrm{T}}\,d\mathrm{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{p\mathrm{T}} dx_1.$$

Digitized by Google

En permutant les indices 1 et 2, on obtiendrait l'équation pour déterminer la variation de l'autre phase.

Dans cette équation différentielle on a posé

$$v_{21} \quad \text{pour} \quad v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{dv}{dx_1}\right)_{pT},$$

$$w_{21} \quad \text{pour} \quad T\left[\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{d\eta}{dx_1}\right)_{pT}\right],$$

et

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT} \quad \text{pour} \quad \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} - \frac{\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)_T^2}{\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)_{xT}}.$$

La signification physique de v_{21} est la suivante : Imaginons une quantité infiniment petite de la deuxième phase à côté d'une quantité finie de la première phase, et supposons qu'elle se dissolve dans la première phase, de sorte qu'on n'ait qu'une seule phase homogène qu'on ramène à la pression et à la température qui régnaient avant l'opération; il y aura, en général, une variation de volume; v_{21} représente la diminution du volume pour une quantité moléculaire de la deuxième phase. Le symbole w_{21} représente la chaleur qui sera libérée dans cette opération, également pour une quantité moléculaire.

Quant à l'expression symbolique $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$, qui est égale à

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right)_{vT} - \frac{\left(\frac{d^2\psi}{dx\,dv}\right)_T^2}{\left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)_{xT}},$$

elle est positive si la surface au point 1 est convexo-convexe, c'est-à-dire si la phase 1 est stable. Si la surface ψ n'a qu'un seul pli, tous les points de la connodale sont naturellement situés sur la partie convexo-convexe et en ces points $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ sera positif.

Nous reviendrons plus loin sur la complication produite par la présence d'un second pli, que la surface présente dans le cas où le mélange peut se diviser en deux phases liquides.

I. A température constante, l'équation différentielle se réduit à

$$v_{21}\,dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT} dx_1,$$

Digitized by Google

d'où résulte la règle suivante : p augmentera avec x_1, si v_{21} et $x_2 - x_1$ sont de même signe, et diminuera si v_{21} et $x_2 - x_1$ sont de signes opposés, et p aura une valeur maxima ou minima dans le cas de l'égalité de x_1 et x_2.

Une discussion approfondie montre que, pour les phases qui sont situées sur la branche de la connodale, qui se trouve du côté des petits volumes, v_{21} est toujours positif; au contraire, v_{21} est négatif pour les phases qu'on peut regarder comme des vapeurs. Si le pli ne s'étend pas jusqu'au bord opposé de la surface, la valeur de v_{21} est égale à zéro dans le point de la connodale où la tangente est parallèle au plan ψv. Ce point de la connodale où la valeur de x est maxima ne doit pas être confondu avec le point de plissement du pli.

Les applications de l'équation différentielle entre p et x sont nombreuses, et nous dépasserions certainement les limites accordées à un simple aperçu si nous voulions les énumérer toutes. Nous en choisirons quelques-unes.

1° *Le cas* $x_1 = x_2$. — Comme pour des phases coexistantes, on a

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_1 = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_2,$$

ce qui, eu égard à la valeur de ψ, fournit

$$\left(\mathrm{MRT}\log\frac{x}{1-x} + \mathrm{MRT}\frac{\frac{db_x}{dx}}{v-b_x} - \frac{\frac{da_x}{dx}}{v}\right)_1$$
$$= \left(\mathrm{MRT}\log\frac{x}{1-x} + \mathrm{MRT}\frac{\frac{db_x}{dx}}{v-b_x} - \frac{\frac{da_x}{dx}}{v}\right)_2;$$

l'égalité de x_1 et x_2 exige :

$$\frac{\mathrm{MRT}}{v_1 - b}\frac{db}{dx} - \frac{1}{v_1}\frac{da}{dx} = \frac{\mathrm{MRT}}{v_2 - b}\frac{db}{dx} - \frac{1}{v_2}\frac{da}{dx}$$

ou

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)\frac{db}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx}.$$

A de très basses températures, on peut négliger $\frac{1}{v_2}$ par rapport à $\frac{1}{v_1}$ et poser v_1 à peu près égal à b. Alors la condition pour l'éga-

Digitized by Google

lité de x_1 et x_2 peut s'écrire sous la forme

$$\frac{d\left(\frac{a_x}{b_x}\right)}{dx} = 0.$$

On en conclut que l'égalité de x_1 et x_2, à de basses températures, exige que la fonction $\frac{a_x}{b_x}$ soit susceptible d'une valeur minima ou maxima. Or on démontre que

$$\frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2}{b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2}$$

a une valeur maxima, pour x entre 0 et 1, si $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ est plus petit que $\frac{a_1}{b_1}$ et en même temps plus petit que $\frac{a_2}{b_2}$. Si l'on pouvait avoir $\frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_1}{b_1}$ et aussi $\frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_2}{b_2}$, la fonction $\frac{a_x}{b_x}$ serait susceptible d'un maximum.

A des températures plus élevées, les valeurs de v_1 et de v_2 se rapprochent. Dans le cas limite, elles sont égales, et comme, dans le cas d'égalité de x_1 et de x_2, la théorie démontre que les phénomènes critiques sont, par exception, identiques avec ceux d'une substance simple, on peut poser $v_1 = v_2 = 3b_x$. On obtient donc

$$\frac{2}{3}\frac{1}{b_x}\frac{db_x}{dx} = \frac{1}{a_x}\frac{da_x}{dx}$$

ou

$$\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx} = -\frac{1}{3}\frac{a_x}{b_x^2}\frac{db_x}{dx};$$

on en conclut que, à des températures plus élevées, l'égalité de x_1 et de x_2, nécessaire pour avoir une pression maxima, a lieu pour d'autres valeurs de x, différentes de celle pour laquelle $\frac{a_x}{b_x}$ a la valeur minima, et que, en élevant la température, cette propriété se déplace vers les mélanges qui contiennent une plus forte proportion de la substance qui a la plus petite valeur de b.

Cette prévision de la théorie a été pleinement confirmée par les recherches de M. Kuenen et de M. Quint sur les phénomènes critiques. Précisément dans les cas où il y a une valeur minima pour la température critique, c'est-à-dire dans le cas où l'on peut former

Digitized by Google

des mélanges dont la température critique est plus basse que T_{c_1} et T_{c_2}, ils ont rencontré la circonstance des mélanges à pression maxima. On n'est pas encore sûr du facteur $\frac{1}{3}$ dans l'équation

$$\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx} = -\frac{1}{3}\frac{a_x}{b_x^2}\frac{db_x}{dx}$$

et il se peut même que des recherches futures fournissent une valeur qui en diffère.

Une valeur minima de la pression pour la série de phases coexistantes entraînerait l'existence d'une valeur maxima pour la température critique. On n'a pas encore trouvé un tel cas, en opérant avec des substances normales. Les dissolutions d'acides dans l'eau possèdent parfois cette pression minima, mais dans ces cas elle peut provenir de circonstances qui ne sont pas encore étudiées, et elles n'obéissent pas toujours à la règle donnée pour leur variation avec la température.

On peut s'attendre à trouver une valeur minima de la température critique en opérant avec des mélanges de substances, dont la température critique diffère peu. Cependant M. Quint a encore rencontré un tel minimum en mélangeant l'éthane à l'acide chlorhydrique, dont les températures critiques diffèrent de 20 degrés environ.

2° *Le cas* $\frac{x_1}{1-x_1} = k\frac{x_2}{1-x_2}$, *k étant un facteur constant.* — Ce cas ne se rencontrera probablement jamais d'une manière rigoureuse; pourtant l'étude en est utile, parce qu'il y aura des cas qui s'en rapprocheront.

A de basses températures on peut écrire approximativement :

$$\text{MRT}\log\frac{x_1}{1-x_1} - \left(\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx}\right)_1 = \text{MRT}\log\frac{x_2}{1-x_2}.$$

On en conclut

$$\frac{x_1}{1-x_1}e^{-\frac{\left(\frac{d\frac{a}{b}}{dx}\right)_1}{\text{MRT}}} = \frac{x_2}{1-x_2}.$$

La fonction $\frac{a}{b}$ peut en effet prendre une telle forme qu'une portion entre $x = 0$ et $x = 1$ s'approche d'une fonction linéaire

Digitized by Google

en x. Si l'on donnait à b_x la valeur approximative $b_1(1-x)+b_2x$, ce serait rigoureusement le cas si l'on avait

$$\left(\frac{a_1}{b_1^2}+\frac{a_2}{b_2^2}-\frac{2a_{12}}{b_1b_2}\right)=0.$$

Posons donc $e^{-\frac{\frac{d\frac{a}{b}}{dx}}{MRT}}=k$, et supposons $k=$ constante. Occupons-nous de la phase de vapeur, mais continuons de la désigner par 2, et remarquons que la valeur de $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT}$ pour une vapeur à de basses températures, et par conséquent sous une faible pression, se simplifie et peut être représentée par $\frac{MRT}{x_2(1-x_2)}$. L'équation différentielle devient donc :

$$v_{12}\frac{dp}{dx_2}=(x_1-x_2)\frac{MRT}{x_2(1-x_2)}.$$

Comme v_{12} a la valeur $\left[v_1-v_2-(x_1-x_2)\left(\frac{dv_2}{dx_2}\right)_{pT}\right]$, on peut négliger v_1 et $\left(\frac{dv_2}{dx_2}\right)_{pT}$ par rapport à v_2 et poser :

$$v_{12}=-\frac{MRT}{p}.$$

On obtient donc l'équation, qui suffira toujours pour une phase gazeuse à faible pression,

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2}=\frac{x_2-x_1}{x_2(1-x_2)}.$$

En éliminant x_1, à l'aide de $\frac{x_1}{1-x_1}=k\frac{x_2}{1-x_2}$, on obtient

$$p=\frac{c}{1-x_2+kx_2}.$$

Pour $x_2=0$, p aura la valeur de la pression de la vapeur saturée du premier composant; désignons-la par p_a. Pour $x_2=1$, p aura la valeur de la pression de la vapeur saturée de l'autre composant; désignons-la par p_b. On trouve d'abord $C=p_a$ et puis $p_b=\frac{p_a}{k}$, d'où ressort

$$p=\frac{p_ap_b}{p_b(1-x_2)+p_ax_2}.$$

Digitized by Google

En éliminant x_2 on obtient pour la relation $p = f(x_1)$

$$p = p_a(1 - x_1) + p_b x_1.$$

De sorte que la représentation graphique de $p = f(x_1)$ est une ligne droite, et celle de $p = f(x_2)$ une hyperbole. M. Hartmann, qui pour des mélanges de CO_2 et CH_3Cl a déterminé les valeurs de p, x_1 et x_2 et aussi celles de v_1 et v_2 à la température de 9°, 5, donne en effet des représentations de la pression qui, pour la phase liquide, diffèrent fort peu d'une ligne droite, et qui, pour la phase gazeuse, ressemblent à une hyperbole. Mais la température de 9°, 5, principalement pour CO_2, n'est pas assez basse pour qu'on puisse regarder la phase gazeuse comme un gaz parfait. On peut supposer qu'à des températures moins élevées la ressemblance eût été plus parfaite.

3° *Les solutions diluées.* — Pour des phases liquides, coexistantes avec des phases gazeuses, on peut également écrire, tant que v_2 est très grand,

$$\frac{MRT\,dp}{p\,dx_1} = (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT}.$$

Mais $\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT}$ ne se réduit pas à $\frac{MRT}{x_1(1-x_1)}$. En général il faut y ajouter une valeur qu'on peut représenter par $\left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_{pT}$, μ représentant la valeur de $pv - MRT\log(v - b_x) - \frac{a_x}{v}$. Mais dans le cas de x ou de $(1 - x)$ extrêmement petit, la valeur de $\frac{MRT}{x_1(1-x_1)}$ surpasse tellement en grandeur la valeur de $\left(\frac{d^2\mu}{dx_1^2}\right)_{pT}$, qu'on peut poser pour les solutions diluées

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}.$$

Soit x_1 infiniment petit, on aura :

$$\frac{\Delta p}{p} = \left(\frac{x_2}{x_1} - 1\right)\Delta x_1.$$

Les courbes $p = f(x_1)$ pourront donc faire connaître par la valeur de $\frac{\Delta p}{\Delta x_1}$ la valeur du rapport de $\frac{x_2}{x_1}$.

Digitized by Google

Dans le cas d'un corps en solution non volatil on a $x_2 = 0$ et par conséquent

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_1} = -\frac{1}{1-x_1};$$

c'est la loi connue pour déterminer le poids moléculaire par la diminution de la pression.

4° *Le cas de* $v_{21} = 0$. — Les courbes $p = f_1(x_1)$ et $p = f_2(x_2)$ s'étendent, pour des valeurs de T au-dessous des valeurs de T_{c_1} et de T_{c_2}, depuis $x = 0$, jusqu'à $x = 1$, au moins en général, tant que le mélange considéré ne possède pas de température critique en dehors des valeurs de T_{c_1} et de T_{c_2}. Elles ont au commencement la valeur p_a et se terminent par la valeur p_b. Mais si la valeur de T est intermédiaire entre T_{c_1} et T_{c_2}, elles n'embrassent plus toute la largeur des x, et forment alors une courbe unique.

A cette température, le pli se termine sur la surface ψ, et ne s'étend plus jusqu'à la valeur $x = 1$. Dans le point de la connodale qui possède la plus grande valeur de x, on a $v_{21} = 0$. Ce point, n'étant pas le point de plissement, est conjugué à un nœud situé à quelque distance, de sorte que x_1 et x_2 diffèrent. On a de plus $\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{pT} > 0$.

Par conséquent la valeur de $\frac{dp}{dx}$ en ce point est infinie. Cela veut dire que la courbe $p = f(x)$ a en ce point une tangente perpendiculaire à l'axe des x.

Les courbes $p = f(x)$ pour les températures différentes forment une surface qu'on pourrait nommer *surface de saturation d'un mélange*. M. Duhem la désigne sous le nom de *surface de rosée*.

II. *L'équation différentielle pour* $x =$ *constante*. — La surface de saturation est une surface à deux nappes. Les points de la nappe inférieure représentent des phases de vapeurs qui peuvent coexister avec des phases liquides, représentées par des points de la nappe supérieure. La droite qui réunit ces phases coexistantes est parallèle à l'axe des x.

L'intersection de cette surface avec les plans $(p, x = 0)$ et $(p, x = 1)$ représente la pression de la vapeur saturée soit du premier composant, soit de l'autre. Ces deux nappes se toucheront,

Digitized by Google

si la pression à température constante possède un maximum, et la marche des x de la courbe, suivant laquelle ces nappes se touchent dans ce cas, a été discutée dans une des pages précédentes. Imaginons une section de cette surface perpendiculaire à l'axe des x. Elle aura deux branches distinctes, la branche inférieure représentant les vapeurs, la branche supérieure les liquides. La manière suivant laquelle ces deux branches se réunissent pour ne former qu'une seule courbe est fort simple. La branche supérieure monte d'abord avec la température, mais à une certaine température elle passe par un maximum, puis elle redescend pour s'unir à la branche inférieure ; et à une température déterminée, elle a une tangente verticale. Cette température maxima, au-dessus de laquelle le mélange, défini par la valeur particulière de l'x qu'on a choisie, ne possède plus les phases coexistantes, est la température critique, du moins si l'on définit la température critique comme la température au-dessus de laquelle la substance reste toujours homogène. Nous reviendrons sur ce point.

Il est peut-être superflu de démontrer ce que nous venons de dire quant à la manière dont les deux branches se réunissent. En effet, la discussion des courbes $p = f(x)$ suffit pour déterminer la surface et, par conséquent, toutes les intersections de la surface. Cependant il est utile de faire voir comment on démontre directement les particularités que nous avons indiquées plus haut. L'équation différentielle se réduit en prenant $dx = 0$, à

$$v_{21}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1} = \frac{w_{21}}{T}.$$

Or, on démontre que, représentant un point de la surface inférieure par l'indice 1, les valeurs de v_{21} et w_{21} sont toutes les deux négatives. De sorte que $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1}$ est toujours positive. Cependant, v_{21} peut s'approcher de zéro, sans que w_{21} puisse acquérir cette valeur. Si v_{21} est égal à zéro, on a $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1} = \infty$. Représentant un point de la nappe supérieure par l'indice 1, on a d'abord les valeurs de v_{21} et w_{21} toutes les deux positives, mais à une certaine température w_{21} est égal à zéro, pour devenir négatif à de plus hautes températures. Il n'est pas possible, sans dépasser l'espace accordé à cet aperçu, de mettre en lumière la manière suivant laquelle ces

Digitized by Google

propriétés peuvent être démontrées, ni même de mentionner les autres points importants de la courbe discutée.

III. *L'équation différentielle pour p = constante.* — L'équation se réduit alors à :

$$\frac{w_{21}\,dT}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_1^2}\right)_{pT} dx_1 = 0.$$

Nous ne nous occuperons pas des applications nombreuses de cette formule. Pour l'élévation du point d'ébullition d'un liquide par la dissolution d'un composant non volatil, elle donne

$$\frac{M\,r\,dT}{T} = \frac{MRT}{(1 - x_1)}\,dx_1,$$

en supposant que la valeur de x soit fort petite. Le symbole r représente la chaleur latente pour l'unité de masse. Comme la valeur de MR en calories est approximativement égale à 2, on trouve

$$dT = \frac{2\,T^2}{M\,r}\,dx_1,$$

valeur connue des lois limites.

Les phénomènes critiques d'un mélange.

Posons, pour fixer les idées, $T_{c_1} > T_{c_2}$ et imaginons la surface ψ pour une température précisément égale à T_{c_2}. Alors le pli qui sépare les phases liquides des phases de vapeur s'étend à travers la surface entière, depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$.

La projection de la connodale touche la droite $x = 1$ au point critique de la substance 2. Ce point sera le point de plissement du pli. Que la température s'élève au-dessus de T_{c_2}, alors la connodale se rétrécit et n'atteint plus le bord [1].

La figure ci-après donne, dans ce cas, la projection de la connodale. Mais le point de contact R diffère du point de plissement, que nous avons supposé dévié vers les petits volumes. On démontre de la manière suivante que le point de plissement P ne puisse pas se trouver en R, sauf dans un cas fort exceptionnel.

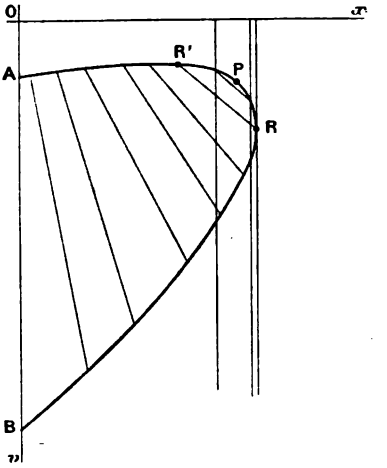
---

[1] Nous supposons qu'il n'y a pas de minimum pour la température critique.

Digitized by Google

En suivant la connodale depuis A jusqu'à P la pression s'accroît toujours. C'est également le cas en suivant la connodale depuis B

Fig. 1.



jusqu'à P. Donc la pression en P est maxima : c'est la nature même d'un point de plissement que la pression dans un point situé à gauche est égale à la pression dans un point situé à droite. La pression en P doit donc être maxima ou minima. Nous aurions le dernier cas, si nous avions fait dévier P vers les volumes gazeux.

Nommons la longueur d'un élément de la connodale ds; nous pouvons poser, dans un point de plissement, $\frac{dp}{ds} = 0$. Si le point P s'identifiait avec R, on pourrait donc poser $\frac{dp}{dv}$ ou $-\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$. Or, un point pour lequel $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ représente une phase instable, parce que la stabilité exige

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 \geqq 0,$$

le signe $=$ devant servir dans le cas d'un point de plissement.

Les cas dans lesquels $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ n'est pas en contradiction avec cette condition de stabilité sont : 1° $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$; 2° $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right) = 0$. La

Digitized by Google

valeur de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$ est donnée par $x = 0$ et $x = 1$, c'est-à-dire par les substances simples. Et nous aurons le cas $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = 0$, quand même dans le voisinage immédiat de la température critique il y aurait un mélange pour lequel $x_1 = x_2$. Il résulte de la différence entre la situation des points P et R que les propriétés critiques, qui pour une substance simple se trouvent réunies dans un point, seront réparties pour un mélange donné à deux états de la matière qui peuvent différer de beaucoup, c'est-à-dire à deux états de la matière dont la température et la pression peuvent être fort différentes.

La première propriété du point critique d'une substance simple consiste dans l'homogénéité à cette température et aux températures supérieures, mais cette homogénéité cessera dès que la température s'abaissera même d'une quantité infiniment petite. Et le mélange, représenté par la valeur de x pour le point R, possède cette propriété à la température que nous avons supposée et à la valeur du volume que R représente.

La seconde propriété du point critique d'une substance simple consiste en ce qu'on peut considérer la phase critique comme la limite des phases coexistantes à plus basse température, qui se rapprochent indéfiniment quand on élève la température, pour devenir identiques, de sorte que le ménisque capillaire disparaît pour l'état critique. La phase représentée par R ne possède pas cette seconde propriété, car elle pourrait coexister avec une autre phase que nous avons représentée par R'. Imaginons que la température s'abaisse infiniment peu ; la phase homogène se changera en deux phases hétérogènes dont les qualités différeront non comme pour une substance simple, infiniment peu, mais en deux phases qui ont une tout autre composition et une tout autre densité. C'est la phase représentée par P qui possédera cette seconde propriété du point critique à la température pour laquelle nous avons dessiné la connodale. Dès qu'on abaisse la température, et aussi dès qu'on abaisse la pression, nous avons deux phases distinctes, mais dont les qualités diffèrent infiniment peu. Le mélange, dont la valeur de x peut être représentée par x_P, ne possède cependant pas la première propriété du point critique. Pour des pressions inférieures à celles de la phase en P, elle pré-

Digitized by Google

sente deux phases hétérogènes. Pour donner la première propriété de l'état critique à ce mélange il faudrait naturellement élever la température, mais alors la seconde propriété passe à des mélanges dont la valeur de x est plus petite. Donc on peut parler de deux températures critiques pour un mélange déterminé. On en a emprunté les noms aux propriétés mathématiques des points P et R. On les nomme *température critique du point de plissement* et *température critique du point de contact.* Pour un même mélange la première est inférieure à l'autre.

Il est des cas où la différence entre ces deux températures critiques est fort minime. Il y a même un cas où la différence est nulle. C'est le cas où les points P et R coïncident, que nous avons déjà traité (page 597) en discutant la condition pour laquelle $x_1 = x_2$ à la température critique, et que nous avons aussi traité (page 605) comme le cas où la valeur de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = -\frac{\partial p}{\partial x}$ est égale à zéro. Alors, non seulement les deux températures coïncident, mais elles coïncident aussi avec la température critique d'un mélange qui aurait les propriétés d'une substance simple, température qui, comme pour une substance simple, est définie par la valeur de la fonction $\frac{a_x}{b_x}$. Nous avons déjà conclu que ce cas peut être réalisé si la fonction $\frac{a_x}{b_x}$ possède un minimum. Les expériences de M. Kuenen et de M. Quint ont montré, ce que l'on pouvait d'ailleurs prévoir *a priori,* que, pour de tels mélanges depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$, les deux températures diffèrent peu. Mais il y a des cas où la différence entre les deux températures est considérable, et l'on peut présumer que ce sera toujours le cas si les températures des deux composants diffèrent beaucoup. Mais alors aussi elles seront toutes les deux de beaucoup supérieures à la température critique telle qu'elle serait définie par la valeur de $\frac{a_x}{b_x}$.

La condensation rétrograde.

Pour comprendre les phénomènes de la condensation, il faut comprendre clairement la signification d'un point de la droite qui unit deux nœuds d'une connodale. Un tel point indique que la quantité moléculaire n'est pas en phase homogène, mais qu'elle

Digitized by Google

s'est divisée en deux phases dont les qualités sont représentées par les extrémités de la droite. Ces phases ne renferment pas chacune la quantité moléculaire. Posons que la phase 2 renferme y molécules et que la phase 1 en renferme $1-y$; alors le volume v et la valeur x du point choisi doivent satisfaire aux relations

$$v = v_1(1-y) + v_2 y,$$
$$x = x_1(1-y) + x_2 y.$$

On en conclut que les longueurs des portions de la droite depuis le point donné jusqu'aux extrémités donnent, par leur raison inverse, les quantités des phases coexistantes.

Qu'on se représente un mélange pour lequel $x < x_P$ (*voir* la figure de la page 604) en phase homogène gazeuse, et dont on diminue le volume d'une manière continue et en tenant la température constante. Dès que le volume atteint la région hétérogène, une nouvelle phase plus dense se montre; c'est cette phase qui est représentée par l'autre extrémité de la droite qui part du point où le mélange entre dans cette région. En comprimant le mélange, les deux phases coexistantes seront données par d'autres droites et différeront donc des paires précédentes. Et pour toutes les valeurs choisies de $x < x_P$ la quantité de la phase plus dense croîtra continuellement jusqu'au point où le mélange quittera la région hétérogène, et, à la limite, la phase plus dense aura naturellement la composition que la phase gazeuse possédait lorsqu'elle était homogène. C'est la condensation comme on l'observe ordinairement et que nous nommerons *condensation normale*. Prenons maintenant une valeur de x plus grande que x_P, telle que l'on ait

$$x_P < x < x_R.$$

La droite parallèle à l'axe des v, qui traverse la région hétérogène entre P et R, peut servir pour élucider les raisonnements suivants. Notons les points où cette droite parallèle à l'axe de v entre dans la région hétérogène et où elle la quitte. Les nœuds conjugués à ces deux points sont les limites des phases plus denses qui se montreront pendant la condensation, mais la quantité des phases plus denses finit comme elle commence, c'est-à-dire par la valeur zéro. Pendant le parcours de la région hétérogène elle a une certaine valeur, et dans un certain volume de la masse totale elle atteint donc un maximum.

Digitized by Google

M. Kuenen a, le premier, pu vérifier cette conséquence de la théorie en opérant avec des mélanges de CO^2 et de CH^3Cl, et M. Verschaffelt, en opérant avec des mélanges de CO^2 et de H^2, a pu étudier la marche de la *condensation rétrograde*. La théorie, en posant par approximation que la connodale au voisinage de P et R peut être comparée à une parabole, conduit de même aux représentations graphiques de M. Verschaffelt. La quantité de la phase plus dense commence par croître lentement, mais, après avoir atteint la valeur maxima, elle diminue très rapidement. Pour que l'expérience réussisse, il ne suffit pas de maintenir la température absolument constante; il faut encore, à l'exemple de M. Kuenen, agiter continuellement le mélange afin d'éviter des retards de l'équilibre par la lenteur de la diffusion. Sans cette précaution, on peut avoir des phénomènes qui pourraient faire croire à la disparition du ménisque; c'est pour cette raison qu'on a pu parler, non de deux températures critiques distinctes, mais d'une *région critique* qui s'étendrait depuis la température du point de plissement jusqu'à celle du point de contact. En comprimant un mélange dont la valeur de x est précisément celle du point de plissement, les deux phases coexistantes se rapprochent indéfiniment, et le ménisque disparaîtra au milieu du tube qui renferme le mélange. Le point de plissement n'étant pas un point pour lequel $\frac{dp}{dv} = 0$, on n'anra pas à craindre, pour un mélange comme pour une substance simple, les causes perturbatrices pour lesquelles on voit disparaître le ménisque précisément au milieu du tube.

Dans la figure, le point de plissement s'est dévié vers le côté des petits volumes. Il peut aussi se dévier vers le côté des grands volumes. Pour des mélanges dont la valeur de x est telle que $x_P < x < x_R$, il s'agit donc également de condensation rétrograde. Mais alors c'est une phase *moins dense* qui naît rapidement pour disparaître insensiblement. On distingue les deux condensations rétrogrades par les symboles *rc*I et *rc*II. La théorie démontre qu'on devra rencontrer *rc*II dans les mélanges qui ont une température critique minima, pour toutes les valeurs de x situées entre celle qui possède ce minimum et celle pour laquelle le mélange se comporte comme une substance simple. Pour les autres valeurs de x, on

Digitized by Google

a *rc*I. Mais les deux températures critiques sont, dans ce cas, tellement rapprochées que M. Kuenen n'a pu réussir à observer la condensation *rc*II qu'à force de soins multipliés.

On peut citer une grande quantité d'observations qui doivent trouver leur explication dans les propriétés de la figure que nous venons de discuter. Les expériences de M. Cailletet et d'autres physiciens pour rendre un mélange homogène, la tentative de M. Kundt pour faire disparaître le ménisque d'un liquide par la pression d'un gaz non liquéfiable, les expériences de M. Villard pour faire dissoudre des liquides dans un gaz comprimé, et beaucoup d'autres, rentrent dans ce cadre. Dans toutes ces expériences, le point de plissement joue un rôle important, mais qu'on a malheureusement presque toujours ignoré ou méconnu.

Les courbes critiques.

Qu'on se représente deux axes, l'axe des T et l'axe des p, et que l'on figure par un point la température et la pression, soit du point de plissement, soit du point de contact, le lieu géométrique de ces points pour toutes les valeurs de x, depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$, forme la courbe critique soit pour le point de plissement, soit pour le point de contact. Les extrémités de ces courbes représentent les données critiques des composantes.

La théorie démontre que ce sont des courbes qui ne possèdent pas de discontinuité. Ce sont des courbes différentes qui n'ont aucun point en commun, sauf dans le cas d'un mélange ayant les propriétés d'une substance simple et dans le cas d'une température minima. Alors elles se touchent dans ces points. On peut les envisager comme des projections de courbes situées sur la surface de saturation. Ainsi la courbe critique du point de plissement est une partie du contour apparent de cette surface, quant au plan (p, T). La courbe critique du point de contact peut être envisagée comme la projection sur le plan (p, T) du contour apparent quant au plan (T, x). Nous passerons sous silence d'autres particularités et nous renverrons aux recherches expérimentales de MM. Kuenen, Quint et Caubet, et aux recherches théoriques qui ont paru sur ce sujet dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences d'Amsterdam*. Nous aurions tort de passer sous silence les tra-

Digitized by Google

vaux théoriques intéressants de M. Duhem. Mais M. Duhem, en n'admettant pas de formule déterminée pour l'équation caractéristique d'un mélange, ne peut s'occuper que de ce qui résulte de l'application de la Thermodynamique, et quelques-uns des résultats auxquels il arrive diffèrent des nôtres, du moins dans leur énoncé original.

Les mélanges de substances anormales.

Nous avons supposé jusqu'ici que toutes les phases représentées par la connodale du pli qui sépare l'état gazeux de l'état liquide sont des phases stables, et il en est ainsi quand la surface ψ ne présente que ce seul pli que nous nommerons dans la suite *pli transversal.* Dès le commencement, cependant, la théorie avait entrevu la possibilité que cette surface, dans sa forme la plus compliquée, présentât encore un autre pli dont la direction principale pourrait être regardée comme parallèle à l'axe des v et que nous nommerons *pli longitudinal.* Dès que le mélange à l'état liquide se sépare en deux couches liquides, le pli longitudinal prend une telle extension qu'il croise la connodale des phases liquides du pli transversal. En suivant la connodale des phases liquides du pli transversal, on rencontre, dans ce cas, d'abord un des points d'intersection avec une des branches de la connodale du pli longitudinal, puis un point d'intersection avec une des branches de la spinodale de ce pli, puis des phases instables et enfin les points d'intersection avec les deux autres branches de la spinodale et de la connodale du second pli. Toutes les propriétés d'un mélange de substances qui ne sont que partiellement miscibles, soit en présence de leur vapeur, soit sous de hautes pressions, sont rendues claires par l'étude des propriétés mathématiques d'une telle complication. Les trois phases coexistantes, deux liquides et une vapeur, résultent de la circonstance qu'on peut appliquer, contre la surface, un plan tangent qui la touche en trois points. Les deux phases liquides, sous de plus hautes pressions, sont représentées par la connodale du pli longitudinal.

Mais, dans ces derniers temps, la question s'est posée de savoir si jamais la surface ψ, pour des mélanges de substances normales, peut présenter le second pli, c'est-à-dire si jamais les mélanges

Digitized by Google

de substances normales peuvent, dans la phase liquide, posséder la propriété d'une solubilité partielle. On n'a rencontré cette propriété qu'en opérant avec des mélanges de substances dont une au moins est reconnue comme anormale.

Il est vrai que, dans la formule de la surface ψ, pour des mélanges de substances normales, on peut attribuer aux six paramètres a et b qui y entrent et à la température des valeurs telles que le second pli s'y présente; et M. Korteweg a pu suivre, dans une étude sur la surface ψ, dans le cas de symétrie, les transformations successives de ce pli quand on élève la température. Mais alors la question posée se réduit à la suivante : Les relations entre les paramètres, nécessaires pour trouver le second pli sur la surface pour des mélanges de substances normales, se présentent-elles réellement dans la nature, ou sont-ce simplement des relations mathématiques qui n'ont pas de sens physique?

La question est encore ouverte, et des recherches ultérieures devront l'élucider. Mais supposons, ce qui paraît vraisemblable, que le cas de solubilité partielle ne survienne que dans les mélanges de substances anormales. Alors il faudra remarquer, dès le commencement, que la formule de ψ pour un tel mélange n'est pas connue. Avant de pouvoir la fixer, il faudrait avoir une notion claire du groupement moléculaire dans les substances dites *anormales*. Renferment-elles des molécules doubles ou triples, comme on admet pour l'explication des phénomènes de dissociation dans la phase gazeuse de substances telles que AzO^2, l'acide acétique, etc.? Ou est-ce une tout autre complexité qu'on a en vue quand on parle de liquides anormaux? Non seulement la formule caractéristique dépendra des différents modes de groupement moléculaire, mais aussi la partie de la valeur de ψ qui ne dépend pas de l'équation caractéristique variera. Mais, quoique l'équation de la surface, dans ces cas d'exception, ne soit pas connue, tout porte à présumer que la surface ψ, dans ces cas, ne présentera pas d'autre complexité que celle qui résulte de la présence du pli longitudinal. Dans ces cas, où la notion du nombre des molécules disparaît en quelque sorte, il vaut mieux construire la surface de l'équilibre pour l'unité de masse. Le mélange se compose de $1 - x$ grammes du premier composant et de x grammes de l'autre.

Digitized by Google

L'équation différentielle des phases coexistantes peut alors garder la forme donnée, mais v_{21} et w_{21} se rapporteront alors non à la masse moléculaire, mais à l'unité de masse. Seulement, la valeur de $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_{pT}$ sera autre, sans perdre pourtant la propriété d'être positive pour une phase stable, et d'être négative pour un phase instable. On a donc de nouveau, à température constante,

$$v_{21} \frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT}.$$

En appliquant cette formule aux phases liquides du pli transversal, on trouve $\frac{dp}{dx_1} = 0$ pour les points d'intersection avec la spinodale du pli longitudinal.

La courbe $p = f(x_1)$ complète possède donc un maximum et un minimum pour la pression, qui pourtant ne peuvent être réalisés, les phases liquides qui peuvent coexister ayant des compositions en dehors de celles-ci.

En élevant la température, ces compositions, savoir celles des phases coexistantes et celles pour lesquelles la pression est maxima et minima, se rapprocheront et, à une température donnée, elles se seront réunies dans une seule valeur. Depuis cette température, le pli transversal aura repris la forme simple qu'il possède dans le cas normal.

Ce sont les phénomènes étudiés par MM. Alexeïef, Natanson, Rothmund et d'autres savants.

La température à laquelle le pli transversal reprend sa forme simple est celle qu'on nomme *température critique du mélange complet.*

Mais, à cette température, le pli longitudinal n'a pas disparu de la surface. Si l'on élève la température, le pli se déplace; il se rétrécit et, à la température de mélange complet, il est en voie de quitter la région occupée par le pli transversal. A cette température, les connodales des deux plis se touchent. Pour le pli transversal on a, pour le point tangent, $\frac{dp}{dx_1} = 0$, sans que les phases liquide et gazeuse aient nécessairement la même composition. A de plus hautes températures, nous trouvons deux plis isolés dont les connodales n'ont aucun point commun. Le pli longitudinal qui s'est retiré vers les petits volumes peut être retrouvé en éle-

Digitized by Google

vant la pression. M. Van der Lee a réussi non seulement à détruire l'homogénéité en élevant la pression, en opérant avec un mélange d'eau et de phénol au-dessus de la température critique, mais encore à déterminer la relation entre l'accroissement de la pression et l'élévation de la température nécessaires pour tenir la solution précisément sur la limite de l'homogénéité. On peut, dans ce cas aussi, parler d'une courbe critique, en représentant la température et la pression du point de plissement. Les deux plis devant être regardés comme entièrement distincts, la courbe critique du second pli est entièrement différente de celle du pli transversal. Cette remarque peut être utile pour distinguer le vrai pli longitudinal de certaines complications du pli transversal, qui peuvent avoir l'apparence de plis longitudinaux et qu'on rencontre de même dans les mélanges de substances anormales. Nous en citerons comme exemples les complications que MM. Kuenen et Hobson ont rencontrées dans leurs recherches sur les mélanges d'éthane et de quelques alcools, et qui rentrent peut-être dans le même cadre que les recherches de M. Alexeïef sur les mélanges dont la solubilité décroît avec la température.

Quant aux phénomènes critiques entre liquide et vapeur d'un mélange de substances anormales, ils sont fort peu connus. Nous n'avons, à leur sujet, que quelques indications. Il en résulte que, pour arriver à les élucider, il est nécessaire de s'appuyer sur deux propriétés essentielles des plis : 1° un point de plissement sera quelquefois irréalisable. Nous en avons un exemple dans le point de plissement du pli longitudinal, qui ne pouvait se montrer qu'à des températures supérieures à celle à laquelle il sortait de la région du pli transversal; 2° deux plis apparemment différents, qui n'ont plus aucune partie de la surface en commun, peuvent avoir la propriété que le lieu géométrique des points de plissement ne forme qu'une seule courbe ne possédant aucune discontinuité. Nous en avons déjà rencontré un exemple sur lequel nous n'avons pas encore attiré l'attention dans le phénomène qui se produit quand un mélange possède une température critique minima. Alors le pli transversal se subdivise en deux plis dont les points de plissement coïncident. A des températures supérieures, les plis embrassent des parties de la surface qui sont entièrement en dehors l'une de l'autre.

Digitized by Google

Ces considérations nous autorisent à compléter, par un prolongement théorique, la courbe critique dont MM. Kuenen et Hobson ont pu déterminer une partie dans leurs recherches sur les mélanges d'éthane et d'alcools. Dans ces recherches, ils n'ont pu réaliser les points de plissement pour une série de valeurs de x comprises entre deux valeurs x' et x'', différentes pour les divers alcools. En complétant de la manière la plus simple la courbe trouvée expérimentalement, on voit qu'il faut admettre, pour la température critique de ces mélanges, une valeur maxima et une valeur minima. C'est précisément cette circonstance qui, étant entièrement en contradiction avec les propriétés de mélanges de substances normales, et avec les conclusions de la théorie pour ces mélanges, a attiré l'attention sur le fait que les mélanges mentionnés sont des mélanges dont un des composants est anormal. Elle a donc, d'une manière inattendue, donné un appui à l'opinion émise pour la première fois par M. Lehfeldt, que la solubilité partielle ne se trouve que dans les mélanges de substances anormales. Les recherches entreprises pour vérifier certaines conséquences de la cause de cette solubilité plus ou moins restreinte ne sont pas encore terminées.

Nous avons, dans notre Rapport, principalement dans la partie qui traite des mélanges de substances anormales, émis des idées qui, du moins pour le présent, ne sont pas inattaquables. C'est que nous croyons que le but d'un tel rapport n'est pas seulement de mettre en lumière ce qui est définitivement acquis à la Science, mais qu'il doit également servir à montrer ce qui a encore besoin de vérification. En remplissant cette partie de notre tâche, nous pensons atteindre notre but en montrant comment les mêmes principes, qui ont permis d'élucider ce qui est clair aujourd'hui, peuvent servir, par extension, à faire comprendre ce qui est obscur encore.

Digitized by Google

LES MÉTHODES
DE
DÉTERMINATION DES CONSTANTES CRITIQUES,
ET
LES RÉSULTATS QU'ELLES ONT FOURNIS:

PAR É. MATHIAS,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.

Dans la question de la détermination des constantes critiques, il y a lieu, évidemment, de considérer à part le cas des *corps homogènes* et celui des *mélanges*.

PREMIÈRE PARTIE. — CORPS HOMOGÈNES.

La première question qui s'impose est la *définition* des constantes critiques, l'objet de ce Rapport n'ayant de sens qu'autant que cette définition sera claire et précise.

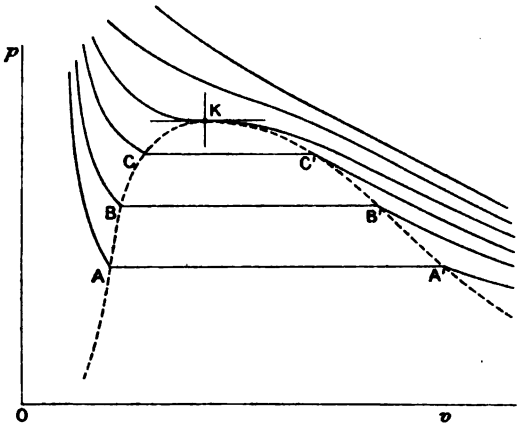
Les expériences de MM. W. Ramsay, Battelli, Amagat ont montré que la forme générale des courbes isothermes (tracées dans le plan des p, v) est bien celle qui a été donnée par Andrews dans le cas de l'acide carbonique; les isothermes d'Andrews représentent donc très vraisemblablement le cas général des corps homogènes. Dès lors, la température critique est définie comme la température de l'isotherme unique, qui présente un point d'inflexion à tangente horizontale; la pression critique et le volume critique sont les deux coordonnées de ce point d'inflexion. La considération de la *courbe de saturation* permet encore de dire que la pression critique est la pression de la vapeur saturée lorsque la température est la température critique et que le volume

Digitized by Google

critique (¹) est la limite commune vers laquelle tendent les volumes spécifiques du liquide saturé et de la vapeur saturée lorsque la température tend vers sa valeur critique.

Le *point critique* d'un corps homogène est l'état défini par le point d'inflexion K à tangente horizontale (qui est aussi le sommet de la courbe de saturation AKA'), c'est-à-dire celui dans lequel le corps est à la température critique sous la pression critique et, par conséquent, avec la densité critique (*fig.* 1).

Fig. 1.



Je passerai en revue les méthodes expérimentales de détermination des constantes critiques en considérant successivement celles qui donnent d'emblée les trois constantes critiques, celles qui n'en donnent que deux et, enfin, celles qui n'en donnent qu'une seule. J'examinerai ensuite la détermination de ces mêmes constantes fondée sur l'existence de formules particulières qui relient les constantes critiques à d'autres éléments accessibles à l'expérience.

I. — Méthodes donnant les trois constantes critiques d'un corps homogène.

Selon que l'on définit le point critique par le point d'inflexion à tangente horizontale ou par le sommet de la courbe de saturation, on aboutit à des méthodes expérimentales absolument différentes,

(¹) Le volume critique est l'inverse de la densité critique.

Digitized by Google

parce que, dans le premier cas, on utilise presque exclusivement les propriétés de la matière à l'état gazeux, tandis que le second cas intéresse seulement l'état de saturation de la matière. — La méthode qui correspond à ce second cas a été employée avec succès dans ces derniers temps par M. S. Young et ses élèves, d'une part, d'autre part par M. Amagat dans le cas de l'acide carbonique (1). Expérimentalement, il suffit de mesurer des densités de liquide et de vapeur saturée, ainsi que la pression de la vapeur saturée sur un corps parfaitement défini et rigoureusement pur. A température constante, on observe dans un tube gradué et calibré les volumes respectifs du liquide et de la vapeur saturée; connaissant la masse totale de fluide introduite dans l'appareil, on a ainsi une première relation entre les deux sortes de densités à la température constante considérée.

On en obtient une seconde en vaporisant un volume connu de liquide et déterminant le volume de vapeur saturée qui prend naissance; on a ainsi immédiatement le rapport des deux densités et, par suite, deux relations entre les deux densités qui permettent de les calculer avec précision. Cette méthode a été proposée à peu près simultanément, à quelques variations près, par M. Amagat et par M. Mathias; elle a, en fait, été appliquée pour la première fois par M. Amagat et les résultats ainsi obtenus ont été publiés en 1892 par ce physicien. Ces mesures de densités, dont le critérium d'exactitude est la vérification de la loi du diamètre rectiligne (2), peuvent atteindre un haut degré de précision, ainsi qu'en témoignent les travaux de M. S. Young, qui sont des modèles d'exactitude et de conscience scientifique.

Ce qui est capital dans la méthode fondée sur l'état de saturation, c'est la détermination de la température critique, car, cet élément connu, les deux autres s'en déduisent immédiatement. On peut la déterminer graphiquement ou par l'expérience.

La méthode graphique consiste à construire la courbe des densités, après avoir poussé la mesure de ces quantités jusqu'à 2 ou

(1) Il convient également de citer les travaux de Nadejdine et de Sajotchewski, exécutés avec le dispositif d'Avenarius, mais dont la précision est moindre que celle des expériences de M. S. Young.

(2) Dans l'hypothèse que la masse moléculaire de la substance considérée ne dépend pas de la température, comme cela arrive pour l'eau et les alcools.

Digitized by Google

3 dixièmes de degré de la température critique, et à raccorder les deux courbes, ce qui peut se faire avec beaucoup de précision ([1]). L'intersection de la courbe de raccordement avec le diamètre rectiligne détermine à la fois la température critique et la densité critique; quant à la pression critique, elle sera déterminée graphiquement au moyen de la courbe des pressions de vapeur saturée extrapolée jusqu'à la température critique, ou par le calcul au moyen d'une formule représentant bien les pressions mesurées.

M. S. Young préfère déterminer la température critique de la manière suivante : Il s'arrange de façon que la masse connue de fluide sur laquelle il opère occupe son volume critique ([2]). Il porte alors la température à un degré tel que le ménisque, devenu plat et indistinct, *vienne de disparaître;* si une très légère détente ne donne qu'un nuage, on est un peu au-dessus de la température critique; si elle redonne le ménisque, on est à la température critique ou un peu au-dessous. On fait successivement des essais à des températures *constantes* qui diffèrent entre elles de quelques centièmes de degré, et, dans la pensée de M. S. Young, on détermine ainsi la température critique à quelques centièmes de degré près. D'après lui, on a, de cette façon, la température critique vraie, parce que la mesure des deux sortes de densités poussée, dans le cas du pentane normal, jusqu'à 0,05 degré de cette température, redonnait cette même température par le raccordement presque insensible des deux branches de la courbe des densités.

Au contraire, on utilise les propriétés de la matière à l'état gazeux dans la méthode d'Andrews, qui étudie la forme de la surface $f(p, v, t) = 0$ par des sections ($t =$ const.) parallèles au plan p, v. Elle consiste à déterminer expérimentalement les isothermes au moyen d'un dispositif plus ou moins analogue à celui

---

([1]) E.-H. Amagat, *Journ. de Phys.*, 3e série, t. I, p. 292; 1892. — Il convient de dire que M. Kuenen conteste l'exactitude de cette manière de faire (*Arch. néerl.*, 2e série, t. I, p. 345; 1898).

([2]) Des expériences préliminaires de disparition du ménisque déterminent la température critique, à quelques dixièmes de degré près; dès lors, la loi du diamètre rectiligne donne une valeur extrêmement approchée de la densité critique. La masse de fluide sur laquelle on opère, divisée par la densité critique, donne son volume critique.

Digitized by Google

d'Andrews; on obtient ainsi un réseau d'isothermes qui peut embrasser un intervalle de température considérable, mais qui, en général, ne contient pas l'isotherme critique. On utilise alors l'ensemble des mesures pour le calcul des coefficients d'une *équation caractéristique* (¹) $f(p, v, t) = 0$ d'où l'on déduira, après coup, les constantes critiques, soit par la méthode de M. Sarrau et la résolution des trois équations simultanées

$$f(p, v, t) = 0, \qquad \frac{\partial p}{\partial v} = 0, \qquad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0,$$

soit en identifiant l'équation $f(p, v, t) = 0$, *lorsqu'elle est du troisième degré en v et mise sous la forme*

$$v^3 + Av^2 + Bv + C = 0,$$

avec l'équation $(v - \varphi)^3 = 0$, dans laquelle φ désigne le volume critique.

Le calcul d'une équation caractéristique a toutefois l'inconvénient d'introduire entre les constantes critiques une relation nécessaire

$$f(p_c, v_c, t_c) = 0$$

qui tient à la forme même de l'équation adoptée et qui peut être plus ou moins éloignée de la vérité. C'est ainsi que l'équation de Van der Waals donne, pour exprimer la densité critique, une relation tout à fait inexacte (Nadejdine); à ce point de vue, l'équation de Clausius donne des résultats meilleurs. Toutefois, de nouvelles recherches sont nécessaires pour libérer les physiciens des incertitudes provenant de leur ignorance de la véritable forme de l'équation caractéristique des corps (²).

En résumé, la méthode d'Andrews, en tant que méthode de détermination des constantes critiques, est beaucoup plus pénible et beaucoup moins directe que la méthode fondée exclusivement sur les propriétés des fluides saturés; cela tient à ce que, dans l'étude de la compressibilité des gaz et des liquides, les constantes critiques n'interviennent, pour ainsi dire, qu'accidentellement,

---

(¹) Voir le Rapport de M. Amagat, p. 569.

(²) La thèse de M. Max Reinganum, ainsi que les travaux récents de M. D. Berthelot et de Mme Kristine Meyer, marquent un progrès sensible dans cet ordre d'idées.

Digitized by Google

tandis qu'elles s'imposent dans l'étude de la courbe de saturation dont elles définissent le point le plus remarquable : le sommet.

Les deux méthodes ont cela de commun qu'elles exigent impérieusement qu'on opère sur un corps chimiquement pur (¹) et qu'on utilise des étuves ou des bains à température rigoureusement constante. Il est nécessaire de tenir compte, dans de semblables études, des remarques de M. Gouy relatives à l'action de la pesanteur, qui est notable au voisinage du point critique, et de disposer horizontalement, si faire se peut, les tubes divisés dans lesquels on étudie le fluide à température constante.

Il est intéressant, lorsque cela est possible, de constater l'identité des constantes critiques extraites de l'équation caractéristique qui représente l'allure des isothermes les plus éloignées de l'état de saturation avec celles que fournit l'étude exclusive de l'état de saturation. Une telle vérification a pu être faite dans le cas de l'acide carbonique, la température et la pression critiques de ce gaz calculées par M. Tait (²) sur le réseau publié par M. Amagat, en 1891, au moyen de l'équation caractéristique

$$pv = \mathrm{RT}\left(1 + \frac{e}{v+\alpha}\right) + \frac{c}{v+\gamma} - \frac{\mathrm{A}}{v+\alpha},$$

étant pour ainsi dire identiques avec celles que M. Amagat a obtenues en 1892 au moyen des états saturés (³).

Nous venons de voir que l'obtention des constantes critiques au moyen d'un réseau d'isothermes est une opération qui exige des calculs longs et pénibles et dont le résultat participe de l'imperfection de l'équation caractéristique employée pour faire ce calcul. Il serait beaucoup plus simple d'y arriver par un procédé

(¹) La détermination des constantes critiques des corps dont la température critique est voisine du point d'ébullition du mercure est évidemment un peu faussée par la présence des vapeurs de mercure. Il est tout à fait nécessaire d'en tenir compte dans la mesure des pressions de vapeur saturée et, par suite, de la pression critique; cependant, M. S. Young a imaginé un dipositif qui élimine complètement cette cause d'erreur et qui permet d'étudier des corps à température critique très élevée, tels que $SnCl^4$ et CCl^4.

(²) Tait, *Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh*, t. XXXVI, IIe Partie, p. 257; avril 1891. Le volume critique n'est donné que par une limite supérieure et une limite inférieure dont il est, à la vérité, sensiblement équidistant.

(³) Amagat, *Journ. de Phys.*, 3e série, t. II, p. 292; 1892.

Digitized by Google

purement mécanique; c'est ce que M. Amagat a essayé de faire comme conséquence de sa vérification, en bloc, de la loi des états correspondants [1]. Étant donnés deux réseaux d'isothermes appartenant à deux corps différents, on peut toujours rendre l'un d'eux semblable à l'autre par une extension ou un raccourcissement suivant l'un des axes de coordonnées; dès lors, il suffira de l'agrandir ou de le diminuer en le laissant semblable à lui-même pour que sa coïncidence avec le second puisse avoir lieu. En fait, M. Amagat a obtenu des superpositions de courbes fort remarquables. Si la superposition des réseaux était rigoureuse, on en déduirait immédiatement les constantes critiques de l'un des corps, connaissant celles du second; les constantes critiques de l'acide carbonique pouvant être considérées comme bien connues, il suffirait de comparer les réseaux d'isothermes de tous les corps à celui de l'acide carbonique pour avoir ainsi leurs constantes critiques indépendamment de toute équation caractéristique. J'ai eu l'occasion de démontrer que, la superposition des réseaux d'isothermes n'étant qu'approximative, cette méthode *peut* fournir des constantes critiques erronées. En limitant son application aux corps d'un même *groupe,* cette méthode regagne aussitôt en précision ce qu'elle perd en commodité et l'on ne fait que reculer la difficulté, car on ne sait pas *a priori* à quel *groupe* un corps appartient.

La nécessité de ranger les corps en *groupes* [2] dans l'intérieur de chacun desquels les lois des états correspondants sont vérifiées à un haut degré d'approximation montre que les propriétés d'un fluide donné ne sont pas déterminées par les seules constantes critiques de ce fluide; il faut y adjoindre d'autres paramètres spécifiques. La considération du diamètre rectiligne en met immédiatement un en évidence, c'est le coefficient angulaire α de ce diamètre qui varie d'un corps à l'autre, ou encore la quantité a généralement voisine de l'unité et définie par

$$a = -\alpha \frac{\Theta}{\Delta},$$

---

(1) Pour ce qui concerne les états correspondants, *voir* le Rapport de M. Amagat, p. 571.

(2) E. Mathias, *Sur la densité critique,* p. 9 (*Ann. de Toulouse*, 1892).

Digitized by Google

Θ et Δ étant la température critique absolue et la densité critique.

M. D. Berthelot a proposé récemment (1) d'adjoindre un second paramètre qui n'est autre que le volume minimum réduit v_m.

Ces considérations sont pleinement confirmées par le travail de Mme Kristine Meyer (2) qui montre que l'on vérifie remarquablement les lois des états correspondants sur les corps les mieux étudiés à la condition de prendre pour les températures absolues et les volumes des zéros particuliers variables d'un corps à l'autre. Les propriétés des fluides seraient alors déterminées, outre les constantes critiques, par deux paramètres spécifiques dont la quasi-constance pourrait servir de définition aux *groupes* dont il a été question plus haut. De ces deux paramètres, l'un a une importance prépondérante, l'autre étant peu variable; on s'explique ainsi que les conclusions auxquelles conduit la variation de la seule constante a soient, en somme, vérifiées par les calculs beaucoup plus compliqués de Mme Meyer.

II. — Méthodes donnant deux constantes critiques.

Les quatre méthodes que nous allons rencontrer se partagent en deux groupes bien distincts : les deux premières, qui donnent à la fois la température critique et la pression critique, utilisent toutes deux des appareils métalliques, opaques, et s'appliquent à des corps susceptibles d'attaquer le verre; les deux autres méthodes sont fondées, au contraire, sur l'observation du corps dans un tube de verre gradué, qui peut être scellé et contenir uniquement la substance à l'état de pureté, et donnent l'une et l'autre la température et la densité critiques.

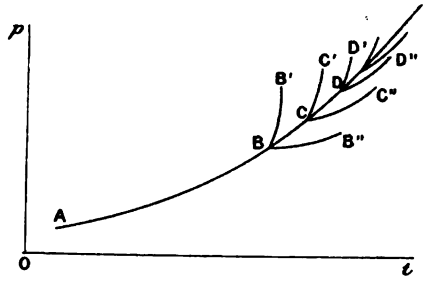
Premier groupe. — La méthode de MM. Cailletet et Colardeau, applicable surtout aux corps qui sont liquides à la température ordinaire, consiste à remplir un tube d'acier de masses variables du liquide expérimenté et à déterminer pour chaque proportion du liquide la courbe des pressions développées par celui-ci

(1) D. Berthelot, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 713; 1900.
(2) Mme Kristine Meyer, *Zeitschr. für Phys. Chemie*, t. XXXII, p. 1; 1900.

Digitized by Google

lorsqu'on le chauffe à volume constant (¹). La superposition sur un même diagramme de tous les résultats expérimentaux (en portant les températures en abscisses et les pressions en ordonnées) fournit une *courbe unique* ABC *terminée par des sortes de barbes de plumes* (*fig.* 2). Lorsque, à une température donnée, il y a dans le tube d'acier de la vapeur et du liquide, la pression observée est rigoureusement indépendante de la quantité de liquide introduite. Par l'effet de l'échauffement à volume constant, le tube d'acier se vide ou se remplit totalement de liquide selon que la densité moyenne du remplissage est nettement infé-

Fig. 2.



rieure ou supérieure à la densité critique du corps. Dans le premier cas, à partir du moment où le liquide disparaît, la pression de la vapeur, à une température donnée et pour la valeur constante du volume, est *plus faible* que celle de la vapeur saturée et donne une branche de courbe (barbe inférieure : BB″, CC″, etc.) faisant avec le prolongement de la courbe ABC... obtenue à température plus basse et au-dessous un point anguleux *dont l'angle est d'autant plus petit que la température de disparition du liquide est plus élevée,* c'est-à-dire que la masse du liquide est plus grande.

Si, au contraire, la masse de substance introduite est trop grande, le liquide remplit par sa dilatation le volume constant à une température à partir de laquelle la pression s'élève plus vite que la pression de la vapeur saturée. On a, cette fois, une branche de courbe (barbe supérieure : BB′, CC′, ...) faisant avec le prolon-

(¹) A la dilatation près du tube d'acier.

Digitized by Google

gement de la partie régulière ABC... et au-dessus un point anguleux *dont l'angle est d'autant plus petit que la température de la disparition de la vapeur est plus élevée,* c'est-à-dire que la masse du liquide est plus faible.

Lorsqu'on opère avec des densités moyennes très voisines de la densité critique, soit en plus, soit en moins, le phénomène de Cagniard-Latour se produit avant que le tube soit complètement plein de liquide ou de vapeur *et la température du point d'attache de la barbe, supérieure ou inférieure, est un peu trop basse.*

La température critique est alors la température maxima à laquelle les deux sortes de barbes se rattachent à la courbe unique ABCD... due à la seule pression de la vapeur saturée, ou encore la température à laquelle les deux barbes partant de chaque point de la courbe unique se confondent (1). La pression critique est l'ordonnée de la courbe unique correspondant à la température critique; avec le dispositif de MM. Cailletet et Colardeau, il faut, de toute nécessité, tenir compte de la pression de la vapeur de mercure.

La seconde méthode, qui utilise la détente, a été employée par Wroblewski (1885) et M. Olszewski (1895); elle s'applique, au contraire, aux gaz dont la température critique, nettement inférieure à la température ordinaire, permet, sans crainte de liquéfaction, de les soumettre à des pressions considérables dans des récipients métalliques disposés à cet effet.

Au moyen d'un mélange réfrigérant, portons le gaz, soumis à une pression notablement supérieure à sa pression critique, à une température supérieure d'une dizaine de degrés seulement à sa température critique, puis laissons-le se détendre aussi lentement

---

(1) Lorsqu'on s'astreint, comme l'ont fait MM. Cailletet et Colardeau dans le cas de l'eau, à n'opérer que sur des masses de liquides telles que la densité moyenne du remplissage soit inférieure à la densité critique, mais peu éloignée d'elle, les barbes inférieures forment un pinceau *qui semble partir d'un point unique* dont les coordonnées définissent la température et la pression critiques. En réalité, on n'obtient ainsi que des valeurs légèrement par défaut de ces deux éléments. Je crois préférable d'opérer avec des masses de liquide très différentes, de manière que le diagramme qui résume toutes les expériences présente en même temps des barbes supérieures et inférieures. On distinguera mieux dans ces conditions, ce me semble, la limite supérieure de leurs points d'attache.

Digitized by Google

que peut le permettre l'*adiabatisme* de la détente. Cette détente abaisse à la fois la température et la pression du gaz; à un certain moment, la température du gaz atteint et dépasse légèrement la température critique; si la pression subsistante est supérieure à la pression critique, le gaz se liquéfie brusquement sous la pression critique, puis, comme il y a écoulement du gaz par un orifice étroit, *la pression est maintenue constante par une ébullition tumultueuse du liquide.* L'expérience a prouvé, entre les mains de M. Olszewski, que dans le cas de l'hydrogène, pourvu que la pression initiale du gaz maintenue à — 211° fût supérieure ou égale à 80^{atm}, la température d'ébullition brusque (— 234°,5) était constante, ainsi que la pression de 20^{atm} sous laquelle se faisait cette ébullition: — 234°,5 et 20^{atm} sont donc la température et la pression critiques de l'hydrogène (¹).

Lorsque la pression initiale de l'hydrogène maintenu à — 211° est inférieure à 80^{atm}, on observe dans le phénomène de la détente une ébullition *brusque* à une température et sous une pression d'autant plus basses que la pression initiale est plus faible; la signification précise de cette température d'ébullition brusque et de la pression passagère qui lui correspond n'apparaît pas bien clairement; toutefois M. Olszewski admet que l'on obtient la température d'ébullition normale de l'hydrogène lorsque la détente se fait sous la pression de l'atmosphère.

La méthode précédente, vérifiée sensiblement par M. Olszewski dans le cas de l'oxygène, est évidemment d'une application délicate.

Second groupe. — Les méthodes du second groupe sont profondément différentes des précédentes; elles ont ceci de commun qu'elles n'exigent, avec les corps à point critique supérieur à la température ordinaire, qu'un dispositif expérimental en quelque sorte rudimentaire, la seule complication provenant uniquement de l'étuve à température constante, qui permet de porter le corps expérimenté à une température arbitraire, mais constante pendant

(¹) Des expériences récentes de M. J. Dewar (*Royal Institution of Great Britain, Weekly evening meeting, Friday, January* 20th; 1899) donnent $15^{atm},4$ pour pression critique de l'hydrogène. Wroblewski avait trouvé $13^{atm},3$.

Digitized by Google

la durée de l'expérience; en outre, ce sont des méthodes purement optiques reposant sur l'observation de la surface de séparation du liquide et de sa vapeur dans le tube d'expérience.

Si le corps expérimenté est liquide à la température et à la pression ordinaires, on l'introduit à l'état de pureté dans un tube de verre étroit que l'on ferme ensuite à la lampe et que l'on porte dans un bain dont on élève progressivement la température de manière qu'on puisse observer la disparition du ménisque.

Si le corps considéré est gazeux à la température ordinaire, il faut construire avec le gaz liquéfié *supposé parfaitement pur* un tube de Natterer, ce qui présente des difficultés pratiques assez grandes, car il faut abaisser suffisamment la température pour que le gaz puisse se liquéfier sous une faible pression. L'emploi d'un bain d'éthylène liquide bouillant sous la pression atmosphérique à — 103° permettra de liquéfier la plupart des gaz sous la pression atmosphérique.

Dans le cas des gaz liquéfiés fournis par l'industrie, M. Olszewski, M. Kuenen et M. Villard ont indiqué les précautions minutieuses à prendre pour arriver à une pureté parfaite.

Nous supposons donc un corps pur, partiellement à l'état de liquide et de vapeur, renfermé dans un tube cylindrique *vertical* à parois assez résistantes pour qu'on puisse négliger les variations de son volume V sous l'influence de sa pression intérieure (1). *Si l'on admet avec Nadejdine, M. S. Young et M. Gouy* (2), *que la disparition du ménisque d'un mélange de liquide et de vapeur se fait rigoureusement à la température critique lorsque la densité moyenne* D_m *du mélange est égale à la densité critique de la substance,* tout l'effort de l'expérimentateur tendra à réaliser cette dernière condition. On démontre aisément que, lorsqu'il en est ainsi, le niveau critique occupe, à la température critique, juste le milieu du tube; dès lors on fera varier la quantité de matière sur laquelle on opère jusqu'à ce qu'il y ait égal volume

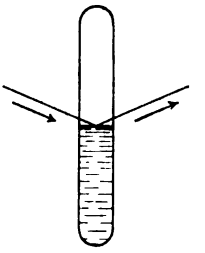
(1) On néglige aussi généralement les variations du volume V sous l'influence de la température; pour plus d'exactitude, il suffit de supposer que V représente le volume intérieur du tube au voisinage du point critique.

(2) Qui m'a très gracieusement permis d'exposer ici ses idées sur ce sujet et de publier les calculs qui suivent et qui remontent à 1893.

Digitized by Google

au-dessus et au-dessous du niveau critique (¹). D'après M. Gouy, l'observation de la surface libre dans un tube de Natterer au moyen d'un rayon lumineux *descendant* (*fig.* 3) et d'une petite

Fig. 3.



lunette est un procédé extrêmement sensible pour noter, à un millième de degré près, la température de disparition ou de réapparition de la surface libre du liquide. Il faut absolument que le rayon incident soit descendant, sans quoi la couche de transition, qui remplace la surface libre au-dessus de la température critique, fait un effet de mirage et une pseudo-réflexion (²). A peine est-il besoin de dire qu'il faut de toute nécessité avoir recours à l'étuve à température constante que M. Gouy a décrite et qui permet de réaliser la constance de la température à un ou deux dix-millièmes de degré près.

En appelant Δ_1 et Δ_2 les densités moyennes au-dessus et au-dessous du niveau critique, les calculs de M. Gouy le conduisent pour l'expression de la densité critique à la formule

$$\frac{\Delta_1 + \Delta_1}{2} + K = D_m + K = \Delta,$$

(¹) Thomas Andrews ne faisait pas autrement; seulement, comme il opérait à masse constante, il réglait la pression de façon que, au moment de la réapparition du ménisque *à température décroissante*, le ménisque, accusé par le changement de position sur sa surface de l'*image d'une ligne verticale quelconque placée derrière le tube*, partageât le volume du fluide en deux parties égales.

(²) M. Battelli, qui observe le ménisque comme Andrews, trouve une température de disparition supérieure de plusieurs degrés à la température de réapparition, beaucoup mieux définie selon lui. Cet habile observateur paraît avoir été influencé par les phénomènes de mirage contre lesquels M. Gouy met en garde et qu'il évite avec un rayon *descendant* se réfléchissant sur le ménisque tant que l'état liquide persiste.

Digitized by Google

la quantité K étant toujours positive et minime [1]; pour un tube de 10^{cm} de hauteur totale, $K = \frac{1}{2000}$ environ de la densité critique;

---

[1] Au moyen des éléments critiques de l'acide carbonique donnés par M. Amagat, M. Gouy calcule les coefficients α, β, c de la formule de Clausius ordinaire qui doit servir à relier p, v, t au voisinage du point critique. Posant

$$v = v_c + \varepsilon = v_c\left(1 + \frac{\varepsilon}{v_c}\right) \qquad \text{et} \qquad p = p_c + \pi,$$

il calcule les différentes valeurs de π correspondant aux petites valeurs de $\frac{\varepsilon}{v_c}$

$$+0{,}01, \quad +0{,}02, \quad +0{,}03, \quad \ldots, \quad -0{,}01, \quad -0{,}02, \quad -0{,}03, \quad \ldots$$

et cela à la température critique t_c et aux températures voisines

$$t_c + 0^{deg}{,}001, \quad t_c - 0^{deg}{,}001, \quad t_c + 0^{deg}{,}01, \quad t_c - 0^{deg}{,}01, \quad \ldots.$$

Cela étant, soit P la pression en atmosphères existant à la surface du ménisque dans le tube cylindrique vertical, la pression p qui règne dans le plan horizontal situé à une distance h *au-dessous* est donnée par

$$h = \int_P^p \frac{1}{\delta}\,dp = \int_P^p v\,dp = \int_P^p v_c\left(1 + \frac{\varepsilon}{v_c}\right)dp = v_c(p - P) + v_c\int_P^p \frac{\varepsilon}{v_c}\,dp.$$

L'intégrale $S = \int_P^p \frac{\varepsilon}{v_c}\,dp$ s'obtient par une construction graphique dans laquelle $\frac{\varepsilon}{v_c}$ est porté en abscisse et exprimé en centièmes, les pressions étant portées en ordonnées et exprimées en millièmes d'atmosphère. S étant donné par des tables, si h est exprimé en centimètres et p en atmosphères, on a alors

$$h = 2227\,(p - P) - 0{,}02227\,S.$$

Au-dessus de la surface on aura

$$h = 2227\,(P - p) + 0{,}02227\,S.$$

Quant à la densité moyenne entre la surface et le plan horizontal h, elle est donnée, *en prenant la densité critique pour unité*, par

$$\delta = 2227\,\frac{p - P}{h}.$$

On trouve ainsi, à la température critique, le Tableau suivant :

$p - P = \pi$ en millièmes d'atmosphère.	Au-dessous de la surface		Au-dessus de la surface	
	h.	δ_1.	h.	δ_2.
	cm		cm	
0,00	0	1	0	1
0,5	1,0949	1,0174	1,1325	0,98322
1	2,181	1,0211	2,275	0,9789
2	4,337	1,0270	4,575	0,97355
3	6,481	1,0308	6,890	0,96967
4	8,616	1,0339	9,212	0,9670
5	10,747	1,0363	11,550	0,96407

Digitized by Google

pour un tube de 20^{cm} on aurait environ le double. Ainsi donc la densité moyenne du remplissage donnerait avec un haut degré d'approximation la densité critique.

Cette méthode ayant donné à Nadejdine des densités critiques trop faibles de plusieurs centièmes ([1]), il y aurait intérêt à en reprendre l'application en employant l'étuve de M. Gouy et sa méthode d'observation de la surface du ménisque.

La méthode précédente repose sur une hypothèse qui, d'après les vérifications de M. S. Young sur le pentane normal, ne peut être que très voisine de la réalité; j'ai cherché à m'en affranchir, autant que faire se pouvait, dans une méthode décrite dans le Mémoire annexé à ce Rapport et qui, à aucun moment, ne repose sur des relations tirées des équations caractéristiques des fluides, c'est-à-dire sur des relations empiriques. Cette méthode fournit d'ailleurs la température critique et la densité critique du corps expérimenté.

III — Méthodes donnant une constante critique.

Au point de vue expérimental, ces méthodes ne peuvent pas s'appliquer à la pression critique, ni à la densité critique, qui supposent toujours la connaissance préalable de la température critique; elles se rapportent donc exclusivement à la détermination de la température critique. Ces méthodes peuvent être rangées dans quatre groupes différents.

1° *Méthode reposant sur l'égalisation des densités du liquide et de la vapeur.* — C'est une méthode élégante, mais peu précise, qui a été mise en œuvre par Nadejdine dans le cas de l'eau et dans celui du brome. Un tube d'acier, platiné ou argenté à l'intérieur, contenant la substance expérimentée est porté, à la manière d'un fléau de balance, par un couteau placé en son milieu. L'excès de densité du liquide fait pencher le système aux

---

([1]) MATHIAS, *Densité critique* (*Ann. de Toulouse;* 1892).— Il convient d'ajouter que, pour Nadejdine, le volume critique était caractérisé par l'apparition et la disparition du ménisque *quelque part dans le milieu du tube* (mais non rigoureusement au milieu), sa réapparition étant précédée d'un *trouble caractéristique* se produisant sur toute l'étendue du fluide (*Exner's Repertorium,* t. III, p. 617.)

Digitized by Google

températures inférieures à la température critique; au moment de l'égalisation des densités, le fléau devient horizontal et la température de l'étuve définit alors la température critique.

Cette méthode a le défaut d'exiger que l'on procède par températures ascendantes; pratiquement elle a donné, dans le cas de l'eau, une température critique trop faible alors qu'on aurait pu s'attendre au résultat contraire.

2° *Méthode fondée sur l'identification des indices de réfraction du liquide et de sa vapeur* (¹). — Cette méthode a été appliquée à l'acide carbonique par M. J. Chappuis. L'acide carbonique liquide était compris entre deux épaisses glaces fixées dans un bloc en acier et laissant entre elles une cuve à faces parallèles de $1^{cm},640$ d'épaisseur. Ce récipient était plongé dans une caisse à eau munie de glaces optiquement travaillées; les deux rayons fournis par des miroirs de Jamin, en sortant d'un compensateur de Billet, traversaient la cuve pleine d'eau, dans laquelle l'un tombait sur la cuve à acide carbonique tandis que l'autre rencontrait une lame de verre dont l'épaisseur était égale à celle des lames qui fermaient les regards. On observait les franges en lumière blanche : l'eau était portée rapidement à 35°; le mouvement continuel d'un agitateur et un écoulement goutte à goutte d'eau à 45° permettaient de régler un abaissement régulier de la température de $\frac{1}{200}$ à $\frac{1}{100}$ de degré par minute. Dans ces conditions on peut suivre les franges, qui restent d'une observation facile sans même qu'il y ait besoin d'arrêter l'agitateur. Tant que l'on est au-dessus de la température critique vraie, les franges restent immobiles, l'indice est constant; à partir de cette température les franges tombent et l'indice augmente rapidement.

Si l'on porte les températures en abscisses et les indices en ordonnées, on trouve que la courbe des indices, à la température critique, présente une *tangente verticale* dont l'intersection avec la droite figurative de l'indice au-dessus de cette température ($n = c^{te}$) définit admirablement la température critique. Les résultats obtenus de cette façon sont toujours identiques, à $\frac{1}{100}$ ou $\frac{2}{100}$ de degré près, *pourvu que l'on opère avec une température*

(¹) Pour l'importante question de l'indice critique, se reporter au Rapport de M. le prince B. Galitzine.

Digitized by Google

descendante; il n'en est pas de même si l'on procède par élévation lente de la température.

Cette méthode a donné pour CO^2 un nombre (31°,40) extrêmement voisin de la température critique (31°,35) donnée par les expériences de M. Amagat au moyen d'une construction graphique.

3° *Méthode fondée sur l'ascension du liquide dans un tube capillaire.* — Plusieurs physiciens, Hannay, de Heen, Schmidt en particulier, ont essayé de déterminer la température critique par des observations capillaires. A cet effet, un tube de très petit diamètre intérieur est disposé dans l'axe d'un tube plus large contenant le liquide expérimenté. On élève la température lentement et l'on note celle-ci lorsque le ménisque disparaît, auquel cas l'ascension capillaire est nulle.

Au fond, *cette méthode n'est qu'une forme plus compliquée de la méthode du tube scellé;* par suite, on n'observe qu'une température t_c de Cagniard-Latour, laquelle dépend de la densité moyenne du remplissage (*voir* la Note annexée au Rapport).

Alors que certains auteurs, comme J.-B. Hannay, disent que la température à laquelle l'ascension capillaire est nulle coïncide avec la température critique dans le cas d'un liquide *pur,* d'autres expérimentateurs, comme J.-W. Clark, affirment la réalité de la *dépression* du ménisque au moment de sa disparition. Cette dépression, déjà observée pour l'éther par M. Wolf, ne se produirait pas entre deux lames parallèles et ne s'observerait pas non plus quand le tube capillaire plonge *très peu* dans le liquide, etc. (¹).

Cette dernière particularité s'explique aisément; quand le tube capillaire plonge très peu dans le liquide, c'est que la densité moyenne du remplissage est faible; par suite, la disparition du ménisque se produit sensiblement au-dessous de la température critique, c'est-à-dire à une température pour laquelle l'ascension

(¹) D'après M. Clark, on pourrait observer avec des tubes capillaires, en ce qui concerne la dépression, des bizarreries qui demanderaient à être étudiées systématiquement et qui, peut-être, sont dues à des traces d'impuretés.

Hannay avait déjà observé que, si l'ascension du liquide dans le tube capillaire se fait en présence d'un gaz étranger, la température pour laquelle l'ascension est nulle s'abaisse aussitôt.

Digitized by Google

très petite est cependant positive; on conçoit donc très bien qu'on n'observe pas de dépression dans ce cas.

Dans le cas des lames parallèles, la dépression, si elle existe, est moitié plus petite que dans le cas d'un tube capillaire dont le diamètre est égal à la distance des lames parallèles; comme elle est fort petite dans ce dernier cas, elle peut très bien n'être pas observable avec des lames parallèles, surtout si l'on opère avec de faibles densités moyennes.

Les hauteurs d'ascension n'étant exactes que si le ménisque descend, on voit que cette méthode exige que l'on opère avec une température ascendante; d'autre part, sauf à la partie inférieure où se trouve l'excès de liquide, le tube capillaire est entouré d'un manchon de vapeur mauvais conducteur de la chaleur; comme il y a impossibilité d'agiter le liquide au moyen d'un agitateur tel que celui de Kuenen, pour admettre que la température de l'axe du tube capillaire soit égale à celle de l'étuve dans laquelle l'appareil est placé, il faut que la température de cette étuve croisse avec une lenteur extrême et puisse, à certains moments, rester rigoureusement constante. S'il n'en est pas ainsi, il y a forcément un *retard* de l'appareil sur la marche ascendante de l'étuve, et la température critique est largement dépassée quand on voit le ménisque s'évanouir dans l'axe du tube capillaire. On s'explique ainsi que cette méthode ait donné en général des températures critiques trop élevées.

C'est un fait d'observation déjà ancien que la hauteur de l'ascension capillaire décroît suivant une fonction linéaire de la température; Brünner (cité dans la Thèse de M. Wolf), donnait dès 1847, pour l'ascension capillaire de l'éther, une formule linéaire; le fait a été vérifié fréquemment et notamment dans ces derniers temps par E.-C. de Vries sur l'éthylène, par Verschaffelt sur l'acide carbonique et le chlorure de méthyle. Pour obtenir les hauteurs d'ascension obtenues, il faut se livrer à des corrections minutieuses relatives à l'espace annulaire, du genre de celles dont M. Verschaffelt a fait la théorie. Si une loi linéaire était la réalité, il serait inutile d'aller jusqu'à la température critique; il suffirait d'établir la formule linéaire dans un intervalle étendu dont la limite supérieure serait voisine de la température critique et d'extrapoler légèrement la formule en écrivant que l'ascension est

Digitized by Google

nulle. Il est curieux de constater que, de cette façon encore, on obtient généralement des valeurs par excès de la température critique.

La méthode de l'ascension capillaire est donc une méthode très pénible, mais peu sûre, de détermination de la température critique.

4° *Méthode fondée sur les propriétés des mélanges.* — Cette méthode a été appliquée pour la première fois par M. O. Strauss au cas de l'eau. Elle repose sur ce fait expérimental qu'un mélange de deux corps, considéré comme corps homogène, paraît avoir une température critique propre (1). Si donc on détermine par un procédé quelconque, par exemple par la méthode du tube scellé, qui est la plus simple de toutes, la température critique T du mélange, si de plus on connaît la loi qui relie T aux températures critiques τ et τ' des composants et à la composition du mélange, on pourra déterminer ainsi indirectement la température critique de l'un des décomposants, connaissant celle de l'autre et celle du mélange. Si α et β sont les poids des composants, on a, d'après Strauss (2),

$$T = \frac{\alpha\tau + \beta\tau'}{\alpha + \beta}.$$

Grâce à cette formule et à des expériences faites sur des dissolutions aqueuses d'alcool et d'éther, Strauss a pu prédire à fort peu près (370°) la température critique de l'eau, fixée quelque temps après par M. Battelli d'une part, MM. Cailletet et Colardeau de l'autre, au voisinage de 365°.

La méthode de Strauss a été l'objet de nombreuses vérifications. Elle marche assez bien pour quelques liquides (3); cependant

(1) *Voir* plus loin la raison de ce fait et les circonstances qui le limitent.

(2) Cette formule est ordinairement appelée *formule de Pawlewski;* mais, d'après Stoletov (*Phys. Revue* de Graetz, t. II, p. 44), la priorité semble appartenir à Strauss, bien que la formule ait été énoncée pour la première fois dans un Mémoire de Pawlewski (*Chem. Ber.*, t. XV, p. 460; 1882).

(3) On doit noter à l'actif de cette formule les recherches de F.-V. Dwelshauvers-Dery *Sur la température critique des dissolutions aqueuses d'alcool et d'acétone,* d'où il tirait pour l'eau respectivement T = 365° et T = 368°. Cet expérimentateur observait dans ses tubes scellés la formation de *deux phases liquides* et d'*une phase vapeur;* la température s'élevant, le ménisque supérieur disparaissait, et l'auteur définissait la température critique du mélange par la température de disparition du second ménisque, la température croissant lentement.

Digitized by Google

pour les mélanges d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique les températures observées ont présenté, avec celles que donne la formule, des écarts, toujours de même sens, atteignant 3,6 degrés (Ansdell); pour les mélanges d'éther et d'acétone ou de sulfure de carbone, la règle donne une température critique trop élevée (Galitzine); elle ne réussit pas non plus pour l'air, ni pour les mélanges de chlorure de méthyle et d'acide carbonique (Kuenen).

En particulier, il y a un cas pour lequel la règle de Strauss semble tout à fait fausse, c'est celui où la proportion de l'un des composants est minime; on devrait trouver dans ce cas, pour le mélange, une température critique très voisine de celle du composant prépondérant; il n'en est rien, d'après les expériences de M. Raoul Pictet et celles de M. Gilbault. D'après M. Pictet, des traces d'impuretés font varier la température critique 10 à 60 fois plus que la température d'ébullition du corps pur (1).

La méthode de Strauss ne saurait donc être recommandée pour les corps auxquels les autres méthodes (par exemple, celle du tube scellé) peuvent s'appliquer. Elle convient dans le cas de l'eau, parce que ce corps attaque le verre à sa température critique, tandis que l'emploi du tube scellé est possible pour des mélanges aqueux dont la température critique est beaucoup plus basse. Encore est-il prudent, quand on l'applique, d'opérer avec plusieurs dissolvants et de vérifier la constance de la température critique cherchée.

IV. — Détermination des constantes critiques reposant sur des formules particulières.

Température critique. — Assez nombreuses sont les règles empiriques permettant le calcul approché de la température critique; les plus importantes sont celles qui relient cet élément à la température absolue d'ébullition (règles de Guldberg et de Ph.-A. Guye, règle de Pawlewski) et aux densités de liquide (formule de Thorpe et Rücker). Les trois premières règles ne fournissent, le plus souvent, que des valeurs trop grossièrement approchées pour

(1) Ce qui est la négation de la règle de Pawlewski relative à la différence constante entre la température critique et la température d'ébullition normale.

Digitized by Google

être employées avec sécurité; la formule de Thorpe et Rücker leur est, à ce point de vue, très supérieure; j'ai donné récemment sa signification physique exacte et montré qu'elle est insuffisante lorsque la constante a du diamètre rectiligne est notablement différente de l'unité.

Quant à représenter par une fonction décroissante de la température les valeurs connues de la chaleur latente de vaporisation et à exprimer que celle-ci s'annule, c'est aujourd'hui un anachronisme, la mesure de la chaleur de vaporisation étant consécutive à la mesure des deux sortes de densités et, par suite, à celle de la température critique.

Je ne puis donc que répéter que l'on doit poser en principe que *la température critique est un élément primordial qui doit servir à calculer les constantes non accessibles à l'expérience directe, mais qu'on ne saurait connaître avec certitude et précision par des procédés indirects.*

Pression critique. — Deux méthodes ont été proposées pour calculer la pression critique : une générale et une particulière.

La première est due à M. Ph.-A. Guye; elle repose sur les propriétés du *coefficient critique* K_c qui est, par définition, le rapport de la température critique absolue à la pression critique exprimée en atmosphères. Si l'on suppose connue la température critique absolue, en la divisant par K_c on aura la pression critique. Or M. Guye a établi que le coefficient critique d'une combinaison s'obtient approximativement en faisant le produit du nombre des atomes de même matière (et liés semblablement) par un coefficient convenable (qui dépend de la nature de la liaison), puis la somme de tous ces produits.

Cette méthode ne s'applique évidemment qu'aux corps dont la formule de constitution peut être considérée comme bien établie; elle est extrêmement intéressante comme principe, mais elle donne des résultats un peu trop approximatifs pour être mis en comparaison avec ceux que donne aujourd'hui l'expérience entre les mains d'expérimentateurs habiles et consciencieux.

Beaucoup moins générale, mais plus sûre, est la seconde règle, qui ne s'applique qu'aux corps que l'on peut faire entrer dans une *série homologue de la Chimie organique,* c'est-à-dire qui dérivent du premier de la liste, par substitution à un atome d'hydro-

Digitized by Google

gène, des radicaux méthyle, éthyle, propyle, etc. Dans ces séries, la pression critique π, comme aussi la densité critique [1], varie suivant une fonction *continue* du poids total de la molécule ou, ce qui revient au même, comme une fonction *continue* du nombre n d'atomes de carbone du radical monovalent substitué à H. Si a est une constante convenable, on a, quel que soit n, la relation

$$(\pi + a)(n + 3) = \text{const.}$$

J'ai vérifié cette formule sur un assez grand nombre de séries homologues, notamment sur la série des carbures gras saturés et sur celle des carbures monosubstitués de la benzine; elle exprime que la courbe $\pi = f(n)$ est un arc d'hyperbole équilatère et qu'on peut passer de la courbe d'une série homologue à celle d'une autre par une simple substitution linéaire de la forme $\pi' = \alpha\pi + \beta$, n étant le même pour π et π'.

Cette formule, à peine généralisée, peut représenter la pression critique de toutes les séries homologues des éthers composés dérivés des alcools gras saturés; il y a lieu alors de distinguer le nombre n d'atomes de carbone du résidu alcoolique et le nombre n' d'atomes de carbone de l'acide.

Densité critique. — L'intérêt du calcul de cette quantité est l'impossibilité (démontrée par l'incohérence des nombres obtenus) de la *détermination expérimentale directe du volume critique* [2]. Si l'on veut simplement avoir l'ordre de grandeur de la densité critique Δ, la règle du *tiers de la densité* appliquée à une densité de liquide prise à la plus basse température possible fournit immédiatement, comme je l'ai démontré, une solution satisfaisante.

Si l'on veut Δ à deux ou trois centièmes près, on appliquera la formule

$$\Delta = \frac{\delta + \delta'}{2(2 - m)},$$

---

(1) Il en est de même, mais à un moindre degré, de la température critique, pour laquelle les têtes de séries présentent souvent des valeurs singulières et qui est une fonction extraordinairement sensible de la constitution des isomères.

(2) La possibilité de la *détermination expérimentale indirecte de la densité critique* est démontrée dans ce Rapport, mais elle n'a pas encore reçu la sanction de la pratique.

Digitized by Google

dans laquelle δ est une densité de liquide prise à la température *réduite* $m = \frac{T}{\theta}$; cette formule, qui suppose connue la température critique, n'est autre que l'équation du diamètre rectiligne dans laquelle on suppose la constante a égale à l'unité. Quant à la densité de vapeur saturée δ', on la calculera exactement en suivant la règle que j'ai donnée dans un travail antérieur dans lequel j'ai montré comment on peut calculer a et Δ en se servant uniquement des densités du liquide, *pourvu que la loi du diamètre rectiligne s'applique au-dessous du point d'ébullition normale du liquide considéré.*

Seconde Partie. — CAS DES MÉLANGES.

Ce cas est beaucoup plus compliqué que celui des corps homogènes, et son étude expérimentale détaillée ne date que de ces dernières années : aussi me bornerai-je au cas relativement simple des mélanges de deux corps ([1]).

Un mélange a un *espace critique* au lieu d'un point critique; cet espace est compris entre deux températures extrêmes T_p, T_c qui interviennent de la manière suivante : Soit un mélange de deux gaz A et B; pour des températures suffisamment basses, la condensation du mélange s'accomplit à la manière ordinaire : le ménisque séparant la phase liquide de la phase gazeuse reste concave, la quantité de liquide allant en croissant jusqu'à liquéfaction totale du mélange. A température plus élevée, on observe un autre phénomène : le ménisque s'aplatit et finit par disparaître complètement avec formation d'un léger brouillard. *Ce phénomène se présente entre deux températures déterminées;* à la plus basse des deux ou *point de plissement* du mélange (T_p), le ménisque devient plan et disparaît au moment où va être liquéfiée la totalité du mélange; la limite supérieure du phénomène, au-dessus de laquelle toute liquéfaction est impossible pour le mélange considéré, s'appelle *point de contact critique du mélange* (T_c).

([1]) Pour le cas général de la *Statique des mélanges,* se reporter au Rapport de M. Van der Waals.

Digitized by Google

Entre T_p et T_c, une compression isotherme donne une quantité de liquide qui augmente d'abord, passe par un maximum, diminue, puis disparaît; c'est le phénomène de la *condensation rétrograde* (1) : *voir* les régions couvertes de hachures des *fig.* 4 et 8.

Les propriétés du point critique d'une substance homogène sont donc, chez les mélanges binaires, en quelque sorte partagées entre le point de plissement T_p et le point de contact critique T_c.

La particularité de la coexistence de *deux phases identiques* quant à la composition et à la densité, l'aplatissement du ménisque et les phénomènes critiques des corps homogènes (stries ondoyantes, nuages bleus, etc.) appartiennent au point de plissement (2). L'impossibilité de la coexistence de deux phases au-dessus de la température critique appartient, chez les mélanges binaires, au point de contact critique où la différence de composition et de densité des deux phases peut être très grande et où le ménisque est nettement concave.

Si l'on représente les résultats dans le plan des (p, t) (3), on a, pour les composants considérés séparément, des courbes $p = f_1(t)$, $p = f_2(t)$, qui représentent la pression de vapeur saturée en fonction de la température; ces courbes s'arrêtent aux points critiques C_1 et C_2. Chaque mélange des deux composants donne une *ligne de rosée* et une *ligne d'ébullition* dont les points relatifs à une même température indiquent les pressions auxquelles commence et finit la liquéfaction; ces deux lignes se raccordent au point (point de plissement T_p) où elles touchent leur enveloppe commune (*ligne de plissement*), laquelle passe évidemment par les points critiques C_1 et C_2.

---

(1) La théorie prévoit, dans certains cas, une *condensation rétrograde de seconde espèce* qui, jusqu'ici, n'a jamais pu être réalisée; en ne parlant que de la condensation rétrograde de première espèce je reste donc, pour le moment du moins, dans le domaine des faits observés.

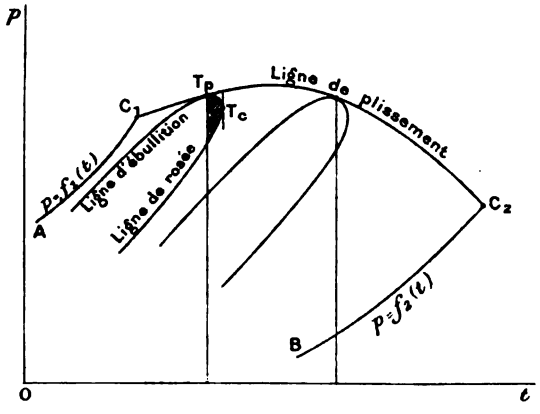
(2) A cause de cela, la température et la pression du point de plissement sont considérées par certains auteurs comme température et pression critiques du mélange auquel elles se rapportent, la densité critique étant la densité des deux phases identiques du mélange considéré.

(3) Ce mode de représentation graphique particulièrement clair a été introduit dans la Science par M. P. Duhem; il permet de prévoir des faits qui ne se déduiraient pas aussi aisément de la surface ψ de Van der Waals. (KUENEN, *Arch. néerl.*, 2e série, t. I, p. 334.)

Digitized by Google

Il y a plusieurs positions possibles des lignes de rosée et d'ébullition par rapport à la ligne de plissement. Lorsque les deux composants ont des températures critiques très différentes et des pressions critiques voisines (comme c'est le cas pour l'acide carbonique et le chlorure de méthyle, dont les mélanges ont été étudiés par M. Kuenen et M. Caubet), la ligne de plissement est une courbe en forme de parabole reliant C_1 et C_2; dans ce cas (*fig.* 4),

Fig. 4.



les températures critiques extrêmes (T_p et T_c) de tous les mélanges sont intermédiaires entre les températures critiques T_1 et T_2 des composants et suivent une marche à peu près parallèle à celle de la composition des mélanges; pour tous les mélanges, la pression de plissement est plus grande que la pression relative au point de contact critique; quant à l'espace critique $T_c - T_p$, il est maximum pour les mélanges qui contiennent des proportions à peu près égales des composants, et il atteint alors plusieurs degrés; il est, au contraire, voisin de zéro pour les mélanges qui ne contiennent qu'une faible proportion de l'un des composants.

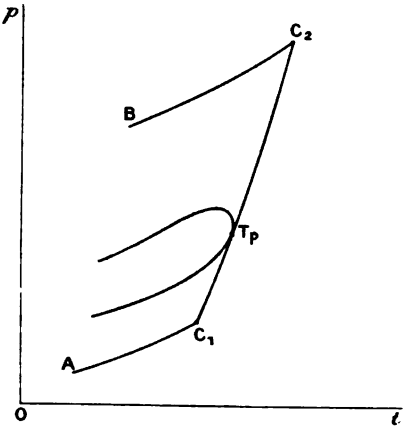
Lorsque les composants ont des températures critiques voisines, mais des pressions critiques très différentes (dans le sens des températures critiques, par exemple), il peut se présenter trois cas :

1° *La ligne de plissement diffère peu de la droite* $C_1 C_2$. — Dès lors, les espaces critiques de tous les mélanges sont intermédiaires entre T_1 et T_2 et varient dans le même sens que la compo-

Digitized by Google

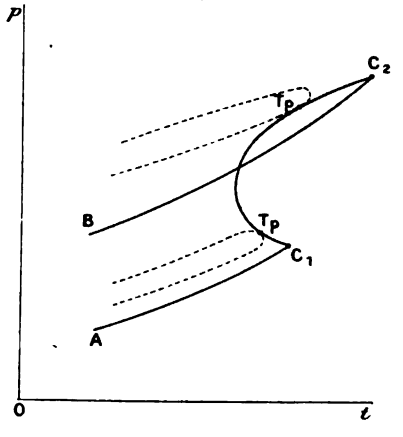
sition des mélanges, mais le point de plissement correspond toujours à une pression moindre que le point de contact critique (*fig.* 5).

Fig. 5.



2° *La ligne de plissement est fortement courbée et présente sa convexité vers l'axe des ordonnées.* — Dans ce cas, les mélanges contenant une forte proportion du composé le plus

Fig. 6.



volatil ont des espaces critiques situés nettement au-dessous de T_1 ($T_1 < T_2$). Une partie des mélanges présente un point de plissement à pression plus élevée que le point de contact critique ;

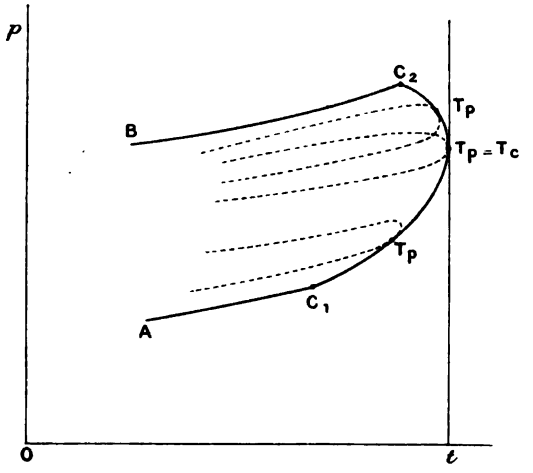
Digitized by Google

l'autre partie présente le phénomène inverse. Pour un seul mélange, les deux points se confondent et ce mélange se comporte rigoureusement comme un corps simple, son espace critique étant réduit à un point critique. C'est le cas des mélanges d'éthane et de protoxyde d'azote étudiés par M. Kuenen (*fig.* 6).

3° *La ligne de plissement est fortement courbée et tourne sa concavité vers l'axe des ordonnées.* — Dans ce cas, certains mélanges ont leurs espaces critiques situés au-dessus de T_2 ($T_2 > T_1$) et, comme pour le cas précédent, les mélanges se partagent en deux parties selon que la pression de plissement est plus grande ou plus petite que celle du point de contact critique.

Ce cas n'a pas encore été rencontré; cependant M. Kuenen cite un mélange d'acide carbonique et d'acétylène étudié par M. J. Dewar et dont la température critique est supérieure à celles de ses composants (¹) (*fig.* 7).

Fig. 7.



Si l'on représente le phénomène dans le plan des (p, v), on a, *pour chaque mélange,* un réseau d'isothermes et une courbe de saturation composée d'une ligne de rosée et d'une ligne d'ébullition. La partie des isothermes correspondant aux phases coexistantes est une courbe intérieure à la courbe de saturation et dont

(¹) J.-P. Kuenen, *Arch. néerl.*, 2e série, t. I, p. 35; 1898.

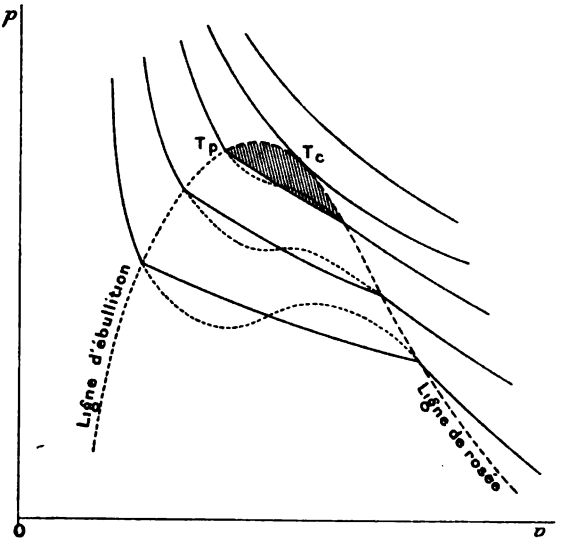
Digitized by Google

l'ordonnée croît à mesure que le volume augmente; à cette ligne *réelle* correspond une *isotherme théorique* de J. Thomson qui raccorde les branches d'isothermes extérieures à la courbe de saturation en déterminant des aires équivalentes de part et d'autre de l'isotherme *réelle* intérieure à cette courbe (Blümcke).

Lorsque la température s'élève, l'isotherme réelle finit par être tangente à la courbe de saturation en un point situé à droite du sommet de cette courbe, point qui définit la température de contact critique du mélange considéré.

Quant à la température de plissement, elle correspond au point de la courbe de saturation où la ligne d'ébullition se raccorde à la ligne de rosée; ce point est situé généralement à gauche du sommet de la courbe de saturation. Les isothermes intermédiaires entre l'isotherme du point de plissement et celle du point de contact critique rencontrent alors la ligne de rosée en deux points entre lesquels on observe le phénomène de la condensation rétrograde (*fig.* 8).

Fig. 8.



Le cas des mélanges binaires est donc singulièrement plus compliqué que celui des corps homogènes; et encore n'avons-nous envisagé jusqu'ici que le cas de deux phases coexistantes, alors qu'une coexistence de trois phases, deux liquides et une gazeuse,

Digitized by Google

n'est pas impossible théoriquement. Plusieurs expérimentateurs, notamment MM. Cailletet, Wroblewski et J.-D. Dwelshauvers-Déry, ont signalé dans leurs expériences sur les mélanges binaires l'existence de deux ménisques séparant trois phases. Il est remarquable que les efforts de M. Kuenen pour reproduire cette coexistence de trois phases ont été vains; il a toujours vu deux phases et rien que deux lorsque l'équilibre était véritablement réalisé, ce que l'on hâte par l'agitation et tout particulièrement par l'emploi de l'agitateur électromagnétique de Kuenen. Bien que, très souvent, deux et même trois ménisques soient visibles, ces états ne sont que transitoires et disparaissent par l'agitation.

Avant les travaux de M. Kuenen, l'expérience était en contradiction avec la théorie ([1]), la condensation rétrograde n'ayant jamais été observée; à la place, on avait vu l'aplatissement et la disparition du ménisque dans l'expérience célèbre de M. Cailletet sur la compressibilité du mélange de cinq volumes d'acide carbonique avec un volume d'air, expérience confirmée par le Mémoire posthume d'Andrews. L'explication de ce désaccord doit être cherchée dans les *phénomènes de retard,* qui acquièrent une importance énorme dans le cas des mélanges et que M. Kuenen fait cesser par l'agitation ([2]). Si l'on ajoute à cela que la pesanteur est une cause de perturbation comme pour les substances homogènes, on s'expliquera pourquoi toutes les particularités de l'étude des mélanges binaires ne sont pas encore connues. Il semble bien, par exemple, que la pesanteur ([3]) seule soit la cause du singulier résultat trouvé par M. Kuenen dans l'étude des mélanges d'éthane et de protoxyde d'azote, lesquels se sont comportés absolument comme des substances homogènes et ont montré une condensation toujours normale, sans qu'il ait été possible de mettre en évidence la différence qui existe nécessairement entre le point de plissement et le point de contact critique, différence qui, dans le cas consi-

---

([1]) Il s'agit de la belle théorie publiée en 1891 par M. J.-D. Van der Waals, et intitulée : *Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes* (*Arch. néerl.*, t. XXIV, p. 1).

([2]) J.-P. Kuenen, *Arch. néerl.*, 1re série, t. XXVI, p. 380; 1893.

([3]) « Que le point de plissement soit situé d'un côté ou de l'autre du point de contact critique, l'influence de la pesanteur a pour effet de réduire la région où s'observe la condensation rétrograde. » (Kuenen.)

Digitized by Google

déré, est particulièrement petite (de l'ordre du dixième de degré ou moindre).

On s'explique maintenant comment les premiers observateurs qui ont, sans précautions particulières, appliqué aux mélanges de deux gaz les méthodes expérimentales qui donnent la température et la pression critiques des corps homogènes, ont pu opérer avec un certain succès et vérifier plus ou moins approximativement la loi des mélanges de Strauss; mais on voit aussi après coup à quel point ces mesures manquent de signification précise et quel est le peu de solidité de cette loi, qui exige que la ligne de plissement se confonde sensiblement avec la droite $C_1 C_2$ des points critiques des deux composants [1].

Bien que la notion de constantes critiques se complique singulièrement dans le cas des mélanges binaires au point de perdre sa signification habituelle, ce sera l'honneur du laboratoire de Physique de Leyde d'avoir, sous l'impulsion de son éminent directeur M. le professeur Kamerlingh Onnes, entrepris l'étude détaillée de la compressibilité des mélanges binaires dans le but de vérifier et de consolider le remarquable édifice théorique élevé par M. J.-D. Van der Waals.

Résultats des déterminations de constantes critiques.

Les déterminations expérimentales de constantes critiques s'étendent actuellement à un très petit nombre de corps, cent trente environ, dont cent appartiennent à la Chimie organique; les autres sont des corps simples ou appartiennent à la Chimie inorganique. Pour tous ces corps, on connaît, bien ou mal, la température critique; mais on n'a mesuré la pression critique que pour quatre-vingt-dix ou quatre-vingt-onze d'entre eux. Quant à la

---

[1] C'est la condition nécessaire pour que, dans tous les cas possibles, les espaces critiques des mélanges soient compris entre T_1 et T_2; cela entraîne comme conséquence que les pressions du point de plissement et du point de contact critique sont aussi intermédiaires entre les pressions critiques des composants. Si les points de plissement des mélanges de titres équidistants étaient eux-mêmes équidistants sur la droite de plissement $C_1 C_2$, la loi de Strauss serait rigoureuse et s'appliquerait non seulement aux températures, mais encore aux pressions de plissement.

Digitized by Google

densité critique, elle a été obtenue par la méthode du diamètre appliqué à la *courbe des densités* pour trente-deux corps; pour la plupart des autres, elle a pu être calculée à fort peu près par la formule

$$\Delta = \frac{\delta + \delta'}{2(2 - m)},$$

toutes les fois que l'on a pu se procurer une densité de liquide du corps considéré, ce qui n'a pas été possible pour vingt-cinq corps.

Le plus souvent, la température critique n'est connue qu'à quelques degrés près, même pour les corps que l'on pourrait croire le mieux définis au point de vue de la pureté. Voici d'ailleurs quelques exemples :

Corps.	Températures critiques extrêmes.			
Chlore	+141°	(Dewar)	+148°,0	(Ladenburg)
Sulfure de carbone	+273,05	(Battelli)	+279,6	(Galitzine)
Diéthylamine	+216,0	(Vincent et Chappuis)	+222,9	(Schmidt)
Méthane	— 73,5	(Wroblewski)	— 99,5	(Dewar)
Triméthyléthylène	+201,0	(Pawlewski)	+208,0	(Altschul)
Octylène normal	+298,6	(Pawlewski)	+304,8	(Altschul)
Benzine	+280,6	(Sajotchewski)	+296,4	(Schmidt)
Chloroforme	+258,8	(R. Pictet)	+268,0	(Dewar)
Tétrachlorure de silicium.	+221,0	(Guldberg)	+230,0	(Mendeleef)

Quelles que soient les divergences des méthodes employées, il est certain que ces désaccords sont attribuables dans une très large mesure à ce que les différents observateurs ont opéré sur des corps impurs. Les divergences sont encore plus accentuées en ce qui concerne la pression critique.

Corps.	Pressions critiques extrêmes.			
Chlore	83,9 atm	(Dewar)	93,5 atm	(Knietsch)
Sulfure de carbone	72,9	(Battelli)	78,4	(Hannay)
Acide chlorhydrique	83,0	(Leduc et Sacerdote)	96,0	(Vincent et Chappuis)
Éthylène	51,0	(Dewar)	58,0	(Van der Waals)
Benzine	47,9	(S. Young)	60,5	(W. Ramsay)
Tétrachlorure de carbone.	44,97	(S. Young)	58,1	(Hannay et Hogarth)
Chlorure de méthyle	64,98	(Kuenen)	73,0	(Vincent et Chappuis)

Il est inutile de multiplier les exemples.

Digitized by Google

Quand on veut déterminer les constantes critiques des corps qui affectent l'état gazeux à la température et à la pression ordinaires, la condition de pureté devient absolument rigoureuse. M. Villard a montré, en effet, que de l'acide carbonique ne renfermant qu'un millième d'air en volume a déjà une pression critique trop grande de près d'une atmosphère; on conçoit donc que l'acide carbonique très pur (1) dont s'est servi M. Amagat dans ses récentes expériences sur ce corps ait donné une pression critique inférieure de 4 atmosphères à celle qu'a trouvée Andrews; la présence de quelques millièmes d'air dans l'acide carbonique d'Andrews explique immédiatement cette différence, comme elle explique d'ailleurs la température critique un peu trop basse trouvée par cet illustre physicien.

Lorsqu'on a à choisir entre des constantes discordantes, il peut être commode d'éliminer, par des procédés fondés sur la continuité, les observations par trop mauvaises; c'est de là que vient l'intérêt des séries homologues et de la loi particulière que j'ai proposée pour représenter dans ces séries la marche de la pression critique.

Conclusions.

Les applications des lois des états correspondants devenant tous les jours plus nombreuses et plus fécondes, le véritable intérêt de la détermination des constantes critiques des corps homogènes est de permettre l'extension de ces applications; à ce point de vue, il est hautement désirable que les déterminations s'étendent à un beaucoup plus grand nombre de corps, tout en devenant plus précises.

S'il s'agit de déterminer les trois constantes critiques, la méthode la plus directe est celle qui repose sur la considération des états saturés (S. Young, Amagat). Quant à la méthode d'Andrews, qui consiste dans l'étude générale de la compressibilité des états liquide et gazeux, le grand progrès à réaliser serait l'obtention d'une équation caractéristique plus parfaite que l'équa-

(1) Il contenait, d'après l'absorption par la potasse, moins de $\frac{1}{4000}$ d'un gaz permanent.

Digitized by Google

tion de Clausius, reliant quantitativement les constantes du liquide à celles du gaz et tenant compte de la loi du diamètre rectiligne.

Si l'on cherche seulement la température et la pression critiques, on pourra employer la méthode de MM. Cailletet et Colardeau en opérant avec des masses de liquide très variées.

Si l'on ne tient pas à la pression critique, on emploiera avec avantage la méthode si simple du tube scellé en réglant le remplissage de telle sorte que la disparition du ménisque, observée à température quasi constante avec les précautions indiquées par M. Gouy, se fasse pour des volumes égaux du liquide et de sa vapeur, les effets de la pesanteur étant éliminés par des observations en position horizontale; la densité critique pourra être déterminée indirectement avec précision par des observations faites à des températures un peu inférieures à la température critique et cette dernière vérifiée sur des tubes remplis d'une façon variée. (*Voir* la Note annexée au Rapport.)

Pour déterminer la température critique seule avec toute la précision possible, on pourra employer la méthode de la variation de l'indice de M. J. Chappuis, à température très lentement décroissante; il va sans dire que pour avoir une mesure absolue de la température critique il faudra, dans toutes les méthodes suivies, prendre la température du bain avec un thermomètre étalon ou étudier le thermomètre après coup par les méthodes préconisées par le Bureau international des Poids et Mesures.

La méthode de l'ascension capillaire ne paraît pas recommandable pour la détermination de la température critique; il y aurait cependant un haut intérêt, au point de vue de la capillarité, à ce qu'on élucidât complètement le phénomène, signalé par quelques observateurs, de la dépression du ménisque dans un tube capillaire au point critique, ainsi que les singularités signalées par M. Clark.

Au point de vue de la mesure de la température critique, il serait très désirable de voir reprendre l'étude du phénomène de Cagniard-Latour, considéré comme fonction de la densité moyenne, dans les tubes étroits, afin de voir si ce phénomène dépend aussi du diamètre du tube et si, comme M. Kuenen le suppose en s'appuyant sur l'incohérence des résultats obtenus jusqu'ici, il est

Digitized by Google

impossible de tracer dans l'intérieur de la courbe de saturation la ligne de M. Pellat (1).

En ce qui concerne l'étude des mélanges, il convient de proscrire absolument les méthodes d'observation des phénomènes critiques ou de mesure des pressions de vapeur, etc., dans lesquelles l'équilibre thermodynamique des phases coexistantes ne sera pas rendu parfait par une agitation continuelle et par une température maintenue longtemps constante, les phénomènes d'équilibre dépendant non seulement de la température, mais encore du temps.

Enfin, il serait désirable de voir adopter, dans le cas des mélanges binaires, une terminologie uniforme pour la désignation des températures extrêmes de l'espace critique, de la ligne de plissement, etc.; après quoi, la complexité des phénomènes présentés par les mélanges étant reconnue, on ferait peut-être cesser le parallélisme mensonger qui existe actuellement entre les constantes critiques des corps homogènes et celles des mélanges, si l'on en croit certains tableaux de constantes critiques.

---

(1) J.-P. Kuenen, *Arch. néerl.*, 2e série, t. I, p. 277; 1898.

Digitized by Google

NOTE

SUR LA

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA DENSITÉ CRITIQUES

PAR LA MÉTHODE OPTIQUE

ET LE PHÉNOMÈNE DE CAGNIARD-LATOUR.

1. Mise en équation de la méthode. Nécessité de tenir compte d'un phénomène accessoire. — Supposons un corps pur, partiellement à l'état de liquide et de vapeur, dans un tube cylindrique à parois assez résistantes et assez peu dilatables pour que le corps puisse être considéré comme se transformant *à volume constant.* Soient alors v, δ, v', δ' les volumes et les densités respectives du liquide et de la vapeur saturée à t° et D_m la densité moyenne du mélange dont la masse totale est p et le volume total V, on a

$$v\delta + v'\delta' = p, \qquad V = v + v', \qquad p = VD_m,$$

d'où l'on tire

$$\frac{v}{v'} = \frac{D_m - \delta'}{\delta - D_m}. \tag{1}$$

La formule précédente indiquerait que le tube d'expérience ne peut être rempli d'un fluide homogène qu'à la température critique, où l'on a $\Delta = \delta = \delta' = D_m$. Dans ce cas, $\frac{v}{v'}$ se présente sous une forme illusoire, mais d'après le théorème de l'Hopital on a

$$\lim \frac{v}{v'} = \frac{-\left(\frac{d\delta'}{dt}\right)_{t=t_c}}{\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_{t=t_c}} \quad (^1).$$

(1) Jusque-là le calcul est le même que celui de M. B. Galitzine (*Journ. de Phys.* [3], t. I, p. 477 et 478; 1892) et de M. G. Zambiasi (*Atti d. R. Acc. dei Lincei*, t. II, p. 21; 1893); il en diffère par ce qui suit.

Digitized by Google

Or, la loi du diamètre rectiligne donne

$$(2) \qquad \frac{d\delta}{dt} + \frac{d\delta'}{dt} = 2\alpha,$$

α étant le coefficient angulaire du diamètre, lequel est négatif, comme on sait. Comme on a

$$\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_{t=t_c} = -\infty,$$

il vient

$$\lim \frac{v}{v'} = \frac{\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_{t=t_c} - 2\alpha}{\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_{t=t_c}} = 1 - \frac{2\alpha}{\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_{t=t_c}} = 1.$$

Il semble donc que *la disparition du ménisque à la température critique doive avoir lieu pour des volumes rigoureusement égaux du liquide et de la vapeur saturée, le volume du liquide étant plus petit que celui de la vapeur un peu avant l'égalité.*

Supposons, au contraire, que D_m ne soit pas égale à la densité critique Δ; si l'on consulte la *courbe des densités* du corps considéré, on voit qu'il y a, pour une température θ inférieure à la température critique, une seule et unique densité numériquement égale à D_m, densité de liquide si $D_m > \Delta$, densité de vapeur saturée si $D_m < \Delta$. Dans le premier cas, le tube serait plein de liquide pour $t = \theta$, plein de vapeur dans le second cas.

Pour avoir la variation de $\frac{v}{v'}$ dans le cas général [1], prenons-en la dérivée par rapport à t en regardant D_m comme une constante; il vient

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{v}{v'}\right) = \frac{D_m\left(\frac{d\delta'}{dt} - \frac{d\delta}{dt}\right) - \left(\delta\frac{d\delta'}{dt} - \delta'\frac{d\delta}{dt}\right)}{(\delta - D_m)^2}.$$

Considérons maintenant la courbe des densités (*fig.* 9). Par A menons une perpendiculaire AL sur la tangente en B à la courbe et par B une perpendiculaire BM sur la tangente en A. On a

$$MI = IB \operatorname{tang} IBM = -\delta'\frac{d\delta}{dt},$$

$$IL = IA \operatorname{tang} IAL = \delta\frac{d\delta'}{dt},$$

---

[1] Ce calcul a pour but de montrer que, contrairement à une opinion très répandue, le ménisque d'un tube de Natterer ne conserve dans aucun cas une position fixe et indépendante de la température.

Digitized by Google

d'où

$$IM + IL = ML = \delta \frac{d\delta'}{dt} - \delta' \frac{d\delta}{dt}.$$

Soit $IR = D_m$. Par R menons des parallèles à AL et BM ; il vient

$$IS = D_m \frac{d\delta'}{dt}, \qquad IT = - D_m \frac{d\delta}{dt},$$

$$IS + IT = ST = D_m \left(\frac{d\delta'}{dt} - \frac{d\delta}{dt} \right),$$

d'où enfin

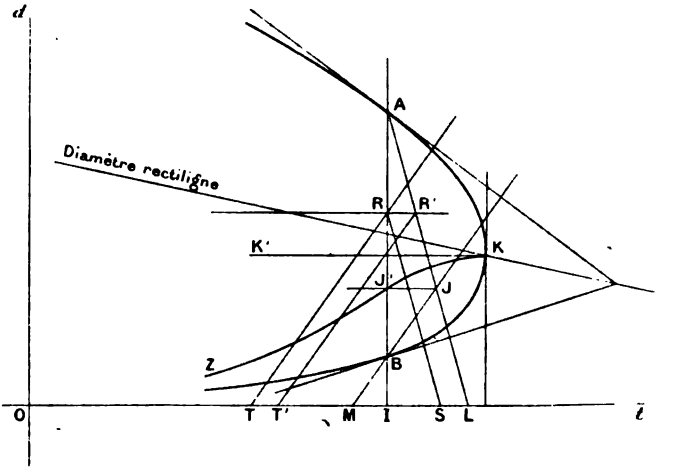
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{v}{v'}\right) = \frac{ST - ML}{\overline{AR}^2}.$$

Par R menons une parallèle RR' à l'axe des abscisses, et par R' une parallèle R'T' à RT. On a

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{v}{v'}\right) = \frac{LT' - LM}{\overline{AR}^2}.$$

Donc, selon que R' sera au-dessus ou au-dessous du point J, la dérivée de $\frac{v}{v'}$ sera positive ou négative et la quantité de liquide augmentera ou diminuera lorsque la température augmente.

Fig. 9.



Tout revient à connaître la situation relative du point R par rapport au point J' où la parallèle JJ' à OT rencontre AB. Or il est aisé de trouver le lieu géométrique du point J' qui a pour abscisse t et pour ordonnée Y celle

Digitized by Google

du point d'intersection J des droites AL et BM. On trouve

$$Y = \frac{\delta' \frac{d\delta}{dt} - \delta \frac{d\delta'}{dt}}{\frac{d\delta}{dt} - \frac{d\delta'}{dt}},$$

d'où

$$\frac{dY}{dt} = (\delta - \delta') \frac{\frac{d\delta'}{dt}\frac{d^2\delta}{dt^2} - \frac{d\delta}{dt}\frac{d^2\delta}{dt^2}}{\left(\frac{d\delta}{dt} - \frac{d\delta'}{dt}\right)^2}.$$

La dérivée par rapport à t des deux membres de la relation (2) donne

$$\frac{d^2\delta}{dt^2} + \frac{d^2\delta'}{dt^2} = 0, \qquad \frac{d^2\delta'}{dt^2} = -\frac{d^2\delta}{dt^2},$$

d'où

$$\frac{dY}{dt} = (\delta - \delta') \frac{\frac{d^2\delta}{dt^2}\left(\frac{d\delta}{dt} + \frac{d\delta'}{dt}\right)}{\left(\frac{d\delta}{dt} - \frac{d\delta'}{dt}\right)^2} = 2\alpha(\delta - \delta') \frac{\frac{d^2\delta}{dt^2}}{\left(\frac{d\delta}{dt} - \frac{d\delta'}{dt}\right)^2}.$$

La limite de $\frac{dY}{dt}$ est nulle aussi bien à très basse température qu'à la température critique où $Y = \Delta$; de plus, comme $\frac{dY}{dt}$ est toujours positif, Y va sans cesse en croissant de o à Δ et le lieu ZJ'K reste constamment au-dessous de KK', sa tangente au point K, dont l'ordonnée est la densité critique Δ.

Si donc D_m est plus grand que Δ, à toute température le point R est au-dessus du point J', et le volume du liquide va constamment en croissant et celui de la vapeur en décroissant. Il en est de même pour $D_m = \Delta$, à cela près que, dans un petit intervalle au-dessous de la température critique, la variation de $\frac{v}{v'}$ est insensible.

Si au contraire D_m est plus petit que Δ, la droite RR' rencontre le lieu ZJ'K en un point et un seul correspondant à la température t'; au-dessous de t', IR > IJ' et le volume du liquide augmente tandis que celui de la vapeur diminue; pour $t = t'$ le volume du liquide passe par un maximum, et pour $t > t'$ le volume du liquide diminue sans cesse (1).

Le cas de $D_m = \Delta$ marque, comme on l'a vu, une *discontinuité* dans les

(1) Si l'on veut tenir compte dans la discussion du léger décroissement que la dilatation du vase fait subir à D_m lorsque la température croît, il suffit de remplacer la parallèle à Ot d'ordonnée constante IR par une courbe légèrement ascendante ou une droite de coefficient angulaire négatif, mais très petit; cela ne changerait rien aux conclusions de la discussion précédente.

Digitized by Google

apparences présentées par le tube fermé considéré lorsqu'on suppose que la densité moyenne du remplissage varie d'une façon continue en passant par la valeur Δ. Or, l'expérience montre qu'*il existe toute une série de densités moyennes, les unes plus grandes, les autres plus petites que la densité critique, et pour lesquelles le ménisque disparaît avec les caractères qu'on attribue d'ordinaire au point critique (stries ondoyantes, etc.), le rapport des volumes du liquide et de la vapeur pouvant avoir, à ce moment, des valeurs très différentes de l'unité dans un sens ou dans l'autre.*

L'expérience est donc en opposition formelle avec la conclusion tirée de la limite du rapport $\frac{v}{v'}$, lequel rapport s'obtient en exprimant uniquement la conservation de la masse totale du fluide, en supposant toutefois que le volume v et le volume v' sont toujours distincts, c'est-à-dire qu'à toute température inférieure à la température critique, le liquide et sa vapeur sont séparés par un ménisque. On a donc oublié quelque chose d'essentiel qui n'est autre que le *phénomène de Cagniard-Latour* en vertu duquel *un liquide chauffé en vase clos en présence de sa vapeur peut présenter la disparition du ménisque avec les stries ondoyantes à une température pour laquelle la densité du liquide est nettement plus grande que celle de la vapeur saturée* (1).

Ce phénomène a pour résultat de faire disparaître la *discontinuité* dont il a été fait mention plus haut; c'est donc un *phénomène de continuité* qui a pour conséquence la troncature de la courbe de saturation au voisinage du point critique, ainsi que M. Pellat l'a montré (2). On pourrait se demander s'il n'est pas dû uniquement à la pesanteur, dont M. Gouy a signalé les curieux effets. Des expériences faites sur des tubes horizontaux permettraient de résoudre immédiatement la difficulté en montrant si le phénomène se produit ou non.

On peut encore remarquer que la pesanteur a pour effet d'augmenter la densité du liquide et de diminuer celle de la vapeur, par suite d'*abaisser* le ménisque. Or, pour des densités moyennes plus petites que Δ, le phénomène de Cagniard-Latour correspond au contraire à un *relèvement* du ménisque, puisque au lieu de disparaître au bas du tube sans apparence particulière, il disparaît quelque part dans la moitié inférieure du tube en présentant les stries caractéristiques. Il semble donc bien que la pesanteur n'intervienne pas, au moins seule.

2. Introduction de la notion du phénomène de Cagniard-Latour dans les calculs. — Quoi qu'il en soit, introduisons cette notion dans le

---

(1) Cela est confirmé par l'expérience du tube en O de MM. Cailletet et Colardeau, expérience répétée par M. Villard, M. Battelli et M. Zambiasi, sous diverses formes et avec des corps variés.

(2) H. Pellat, *Journ. de Phys.* [3], t. I, p. 225; 1892.

Digitized by Google

calcul de $\frac{v}{v'}$, et soient t_c et T_c la température de disparition du ménisque et la température critique vraie (d'après les notations de M. Pellat); on a, δ et δ' étant les deux sortes de densités à t_c,

$$\frac{v}{v'} = \frac{D_m - \delta'}{\delta - D_m} = \frac{(\Delta - \delta') + (D_m - \Delta)}{(\delta - \Delta) + (\Delta - D_m)}.$$

La loi du diamètre rectiligne (¹) donne alors, α étant le coefficient angulaire (négatif) de ce diamètre,

$$\delta + \delta' = 2\Delta - 2\alpha(T_c - t_c)$$

ou

$$(\delta - \Delta) = (\Delta - \delta') - 2\alpha(T_c - t_c).$$

Portons dans $\frac{v}{v'}$, il vient

$$(3) \qquad \frac{v}{v'} = 1 + 2\,\frac{\alpha(T_c - t_c) - (\Delta - D_m)}{\delta - D_m}.$$

Or le terme $\alpha(T_c - t_c)$ est très petit devant $(\Delta - D_m)$ (²); on aura donc très sensiblement

$$(4) \qquad \frac{v}{v'} = 1 - 2\,\frac{\Delta - D_m}{\delta - D_m}.$$

La formule (4) rend bien compte de la disparition du ménisque à des niveaux différents, car $\frac{\Delta - D_m}{\delta - D_m}$ a une valeur finie, et, comme le dénominateur $\delta - D_m$ est positif,

$$\text{si} \quad \Delta > D_m \qquad \text{on a} \quad \frac{v}{v'} < 1;$$

$$\text{si} \quad \Delta < D_m \qquad \text{on a} \quad \frac{v}{v'} > 1.$$

Dans le cas particulier où $\Delta = D_m$, la formule (3) donne

$$\frac{v}{v'} = 1 + 2\alpha\,\frac{T_c - t_c}{\delta - \Delta};$$

on voit que, α étant très petit, quelle que soit la valeur inconnue de t_c,

---

(¹) Dans le cas où le diamètre est curviligne, il suffit d'appeler α le coefficient angulaire de la tangente au diamètre au voisinage immédiat du sommet de la courbe des densités.

(²) La valeur absolue du coefficient angulaire α dépasse rarement 0,001 et $T_c - t_c$ est généralement une fraction de degré.

Digitized by Google

le rapport $\frac{v}{v'}$ ne peut pas différer sensiblement de l'unité [1]; dans tous les cas, il ne peut en différer que par défaut, car $T_c \geqq t_c$.

Pour que l'on ait rigoureusement $\frac{v}{v'} = 1$, il faut

$$\alpha (T_c - t_c) = \Delta - D_m$$

ou

$$\frac{\alpha}{\Delta} (T_c - t_c) = 1 - \frac{D_m}{\Delta}.$$

Or $\frac{\alpha}{\Delta} = -\frac{a}{273 + T_c}$, a étant un coefficient très voisin de l'unité et caractéristique de la substance considérée; on a donc enfin

$$\frac{D_m}{\Delta} = 1 + a \frac{T_c - t_c}{273 + T_c} \geqq 1.$$

Quant à la valeur de $\frac{v}{v'}$, elle ne dépend que des rapports $\frac{\delta}{\Delta}$ et $\frac{D_m}{\Delta}$, car (4) peut s'écrire

$$\frac{v}{v'} = 1 - 2 \frac{1 - \frac{D_m}{\Delta}}{\frac{\delta}{\Delta} - \frac{D_m}{\Delta}};$$

si donc l'expérience démontre que, pour des substances différentes, à des valeurs égales de $\frac{D_m}{\Delta}$ correspondent des valeurs égales de $\frac{v}{v'}$, l'égalité des valeurs de $\frac{\delta}{\Delta}$ s'ensuivra. Dès lors on pourra dire :

Lorsque la densité moyenne a des valeurs correspondantes, le phénomène de Cagniard-Latour se produit à des températures correspondantes pour lesquelles le rapport des volumes du liquide et de la vapeur saturée est le même.

Le théorème des états correspondants s'appliquant aux courbes de saturation, ainsi que je l'ai montré, *il s'ensuivrait qu'il s'applique aussi à*

---

[1] Supposons $\frac{v}{v'}$ voisin de 1 et posons $\frac{v}{v'} = 1 + \beta$, β étant petit; la formule (4) montre immédiatement que $\frac{D_m}{\Delta} - 1$ est très petit par rapport à $\frac{\delta}{\Delta} - \frac{D_m}{\Delta}$. Soit $\frac{D_m}{\Delta} = 1 + \eta$, il vient $\frac{\delta}{\Delta} = 1 + \eta + 2\frac{\eta}{\beta}$ ou sensiblement $\frac{\delta}{\Delta} = 1 + 2\frac{\eta}{\beta}$.

Lorsque η tend vers zéro, il est possible que $\frac{\eta}{\beta}$ tende vers une limite finie, petite, mais positive; cela signifierait que, pour toutes les valeurs de D_m, le phénomène de Cagniard-Latour se produit en dessous de la température critique vraie T_c.

Digitized by Google

la courbe de saturation tronquée dans le voisinage du point critique, qui est la vraie courbe de saturation expérimentale et que M. Pellat a considérée le premier (1).

Il devrait en être ainsi, sinon pour tous les corps pris en bloc, au moins dans l'intérieur de *groupes* que l'on pourrait former.

3. **Nouvelle méthode de détermination de la température et de la densité critiques.** — Quoi qu'il en soit, chaque tube scellé définit une température t_c qui est plus petite que T_c et qui, d'un tube à l'autre, est fonction de D_m, la substance demeurant la même. Sans savoir comment, dans ces conditions, t_c varie avec D_m (2), la formule (4) montre que l'*on peut obtenir d'une façon précise la densité critique, pourvu que l'on connaisse d'une façon très approchée la température critique et que l'on mesure le rapport* $\frac{v}{v'}$.

En effet, de (4) on tire la relation

$$\Delta = D_m \frac{1 + \frac{v}{v'}}{2 + \left(\frac{v}{v'} - 1\right)\frac{\delta}{\Delta}},$$

qui détermine Δ au moyen de D_m, du rapport $\frac{v}{v'}$, relatif à une température *t arbitraire*, et du rapport $\frac{\delta}{\Delta}$ qu'il est nécessaire de connaître. Or, d'après la loi des états correspondants, qui est surtout applicable au voisinage immédiat du point critique, $\frac{\delta}{\Delta}$ est déterminé sans ambiguïté par la température *réduite m*, telle que

$$273 + t = m(273 + T_c).$$

Si donc on suppose connu T_c et si t n'en est pas très éloigné, m détermine $\frac{\delta}{\Delta}$ et Δ peut être bien connu, à la condition toutefois que l'incertitude provenant de la connaissance simplement approchée de T_c et de l'imperfection de la loi des états correspondants n'affecte pas sensiblement le

(1) H. Pellat, *Journ. de Phys., loc. cit.*

(2) La courbe de raccordement de M. Pellat montre que, à partir d'une certaine valeur minima de $\frac{D_m}{\Delta}$, le phénomène de Cagniard-Latour se produit à une température t_c qui est la plus éloignée possible de T_c; puis, lorsque D_m croît d'une façon continue, t_c commence par croître, passe par un maximum pour $\frac{D_m}{\Delta}$ égal à *un* ou extrêmement voisin de *un*, pius décroît lorsque $\frac{D_m}{\Delta}$ continue à croître.

Digitized by Google

dénominateur de Δ; il en sera ainsi si le facteur $\left(\frac{v}{v'} - 1\right)$, qui multiplie $\frac{\delta}{\Delta}$, est voisin de zéro.

A l'exemple de Nadejdine et de M. Gouy, opérons avec un tube scellé, tel que la disparition ou la réapparition du ménisque aient lieu lorsque $\frac{v}{v'}$ est extrêmement voisin de 1; la température t_c est alors extrêmement voisine de T_c, et si l'on détermine avec précision la valeur de $\frac{v}{v'}$ quelques degrés (5, 6, 10, etc.) plus bas, $\frac{v}{v'}$ sera toujours peu différent de *un;* en faisant cette détermination pour toute une série de températures décroissantes on devra obtenir une série de valeurs concordantes de Δ. On arrive donc à la conclusion suivante : *Les tubes qui donnent directement la valeur la plus approchée de la température critique sont aussi ceux qui permettent d'obtenir indirectement la densité critique avec le plus de précision.*

Connaissant ainsi Δ, on pourra chercher à obtenir T_c avec plus d'approximation et il est singulier de constater qu'on y arrivera en utilisant cette fois les tubes qui donnent les valeurs de t_c relativement éloignées de T_c.

La formule (4) nous donne, en effet,

$$(4)' \qquad \frac{\delta}{\Delta} = \frac{D_m}{\Delta} + 2\frac{1 - \frac{D_m}{\Delta}}{1 - \frac{v}{v'}}.$$

Or, d'après la loi des états correspondants, qui est surtout applicable au voisinage immédiat du point critique, $\frac{\delta}{\Delta}$ détermine sans ambiguïté la température *réduite m,* telle que

$$273 + t_c = m(273 + T_c).$$

Comme t_c est très voisin de T_c, m est de la forme $1 - \varepsilon$, ε étant petit; T_c sera donnée par

$$T_c = \frac{273 + t_c}{1 - \varepsilon} - 273.$$

Les expériences de M. Amagat sur l'acide carbonique permettent de définir $\frac{\delta}{\Delta}$, ou encore $\frac{\delta}{\Delta} - 1$, en fonction de ε. On obtient ainsi [1] une courbe (*fig.* 10) commune à tous les corps et au moyen de laquelle j'ai dressé la Table suivante des valeurs de $\frac{\delta}{\Delta} - 1$ et de ε qui se correspondent.

---

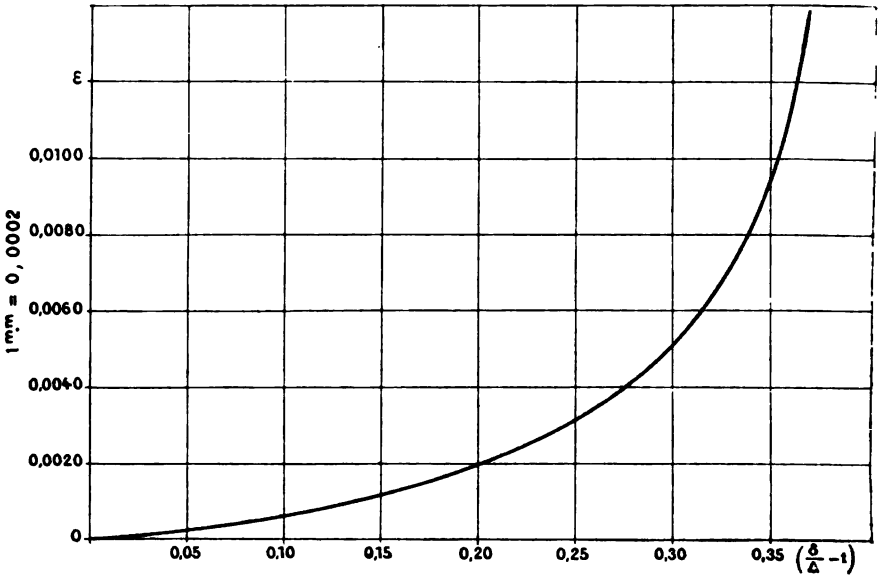
[1] On pourrait aussi bien se servir des expériences de M. S. Young.

Digitized by Google

Tableau des valeurs de $\left(\frac{\delta}{\Delta} - 1\right)$ *et de* ε *tirées de la courbe.*

$\frac{\delta}{\Delta} - 1$.	ε.	$\frac{\delta}{\Delta} -$	ε.
0,01	0,00004	0,19	0,00174
0,02	0,00008	0,20	0,00194
0,03	0,00012	0,21	0,00215
0,04	0,00018	0,22	0,00237
0,05	0,00024	0,23	0,00260
0,06	0,00030	0,24	0,00284
0,07	0,00036	0,25	0,00310
0,08	0,00044	0,26	0,00340
0,09	0,00052	0,27	0,00377
0,10	0,00060	0,28	0,00415
0,11	0,00070	0,29	0,00457
0,12	0,00080	0,30	0,00513
0,13	0,00090	0,31	0,00577
0,14	0,00100	0,32	0,00650
0,15	0,00110	0,33	0,00740
0,16	0,00124	0,34	0,00840
0,17	0,00137	0,35	0,00950
0,18	0,00155	0,36	0,01150

Fig. 10.



Digitized by Google

4. Évaluation des causes d'erreur de la méthode. — L'erreur commise sur ε et provenant de l'inexactitude de la loi des états correspondants est très petite; quant à l'erreur résiduelle commise sur Δ, elle influe sur la valeur de $\frac{D_m}{\Delta}$, puis de $\frac{\delta}{\Delta}$, puis de ε. La différentiation des deux membres de la relation (4)' montre que l'erreur absolue, aussi bien que l'erreur relative, commise sur le rapport $\frac{\delta}{\Delta}$ et provenant d'une erreur dans la valeur de $\frac{D_m}{\Delta}$ est infiniment grande lorsque $\frac{v}{v'} = 1$ et qu'*il convient d'opérer avec des valeurs de* D_m *nettement plus grandes que* Δ. En effet, la formule

$$d\left(\frac{\delta}{\Delta}\right) = \frac{1 + \frac{v}{v'}}{\frac{v}{v'} - 1} d\left(\frac{D_m}{\Delta}\right)$$

donne les résultats suivants, $d\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)$ et $d\left(\frac{D_m}{\Delta}\right)$ étant les erreurs commises sur les quantités entre parenthèses :

$$\text{pour } \frac{v}{v'} = 2 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad d\left(\frac{\delta}{\Delta}\right) = 3\, d\left(\frac{D_m}{\Delta}\right),$$

$$\text{pour } \frac{v}{v'} = 3 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad d\left(\frac{\delta}{\Delta}\right) = 2\, d\left(\frac{D_m}{\Delta}\right),$$

$$\text{pour } \frac{v}{v'} = 5 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad d\left(\frac{\delta}{\Delta}\right) = \frac{3}{2} d\left(\frac{D_m}{\Delta}\right).$$

Pour fixer les idées, supposons une erreur de $\frac{1}{300}$ sur Δ $\left(\text{et, par suite, sur } \frac{D_m}{\Delta}\right)$; pour $\frac{v}{v'} = 2$ environ, l'erreur commise sur $\frac{\delta}{\Delta}$ sera de 1 pour 100 et, comme cette quantité est voisine de 1, l'erreur absolue sera sensiblement 0,01. Cherchons, dans ce cas, l'erreur commise sur T_c pour une température critique absolue égale à 300°, par exemple. Au moyen de la Table ci-dessus, on obtient le Tableau suivant :

Intervalle de $\left(\frac{\delta}{\Delta} - 1\right)$.	Variation de ε dans cet intervalle.	Erreur sur T_c $= 300\varepsilon$.
		deg
0,05 à 0,06	0,00006	0,018
0,10 à 0,11	0,00010	0,030
0,15 à 0,16	0,00014	0,042
0,20 à 0,21	0,00020	0,060

Digitized by Google

5. Remarques sur la méthode proposée. — Tout l'effort de l'expérimentateur doit donc porter sur la détermination exacte de Δ; celle-ci étant obtenue, l'étude de différents tubes pour lesquels $\frac{v}{v'}$ a des valeurs variées donnera des valeurs de T_c qui devront être concordantes à quelques centièmes de degré près et qui, ou bien confirmeront à ce degré d'approximation le nombre t_c donné par le premier tube, c'est-à-dire par la méthode de Nadejdine et de M. Gouy, ou bien donneront un nombre un peu plus grand qui permettra de donner une valeur plus approchée encore de Δ et d'obtenir en seconde approximation la valeur définitive de T_c.

Dans la mise en pratique de cette méthode, pour mesurer $\frac{v}{v'}$ avec précision, il conviendra de prendre des tubes d'une certaine longueur, 10^{cm} ou 15^{cm}, par exemple, portant sur toute leur étendue une graduation en millimètres. Afin d'éliminer absolument l'influence de la pesanteur, on observera le tube *horizontalement* après l'avoir retourné un grand nombre de fois comme le fait M. Gouy pour faciliter l'obtention de l'*état final*.

Enfin, pour que le ménisque ne s'écrase pas, il faudra prendre un tube suffisamment étroit, d'un diamètre intérieur voisin de 2^{mm} par exemple (1).

Dans la pratique ordinaire de la méthode optique (Andrews, Nadejdine, Gouy), les physiciens étant partagés sur la question de savoir si la température de disparition du ménisque au milieu du tube est rigoureusement la température critique ou un peu plus basse qu'elle, il reste un doute. Il ne saurait en subsister dans l'emploi de la méthode précédente, qui ne suppose absolument rien sur le phénomène de Cagniard-Latour et qui peut servir, par suite, à en faire l'étude méthodique soit sur un corps donné, soit sur différents corps.

S'il était établi, une fois pour toutes, que ce phénomène obéit aux lois des états correspondants, il en résulterait une grande simplification de la méthode optique; car il existerait entre $\frac{D_m}{\Delta}$ et la valeur *réduite* de $T_c - t_c$ une relation

$$\frac{T_c - t_c}{273 + T_c} = f\left(\frac{D_m}{\Delta}\right)$$

identique pour tous les corps ou tout au moins pour les corps d'un même groupe. La fonction $f\left(\frac{D_m}{\Delta}\right)$ étant supposée connue, l'observation de t_c,

---

(1) Il pourra être commode de déterminer par l'expérience la différence systématique que donne, à température constante, le rapport $\frac{v}{v'}$ lorsqu'on observe horizontalement et verticalement, afin de rapporter les mesures définitives à la position horizontale ainsi que cela se fait pour les thermomètres de haute précision.

Digitized by Google

au moyen d'un seul tube rempli d'une façon quelconque, suffirait à déterminer T_c pourvu que l'on connût la densité moyenne du remplissage D_m et que l'on pût calculer Δ par les procédés que j'ai fait connaître.

Quoique trouvée d'une façon tout à fait indépendante, la méthode précédente apparaîtra vraisemblablement, au point de vue historique, comme le perfectionnement de celle que Stoletov a proposée dans son magistral Mémoire : *Sur l'état critique des corps* (1). Le point de départ est le même; il s'agit de montrer que, malgré la variabilité de la température t_c de disparition du ménisque dans un tube fermé dont le remplissage varie, on peut déterminer exactement la *température* et la *densité critiques.*

A cet effet, Stoletov combine l'équation (1) qui exprime la conservation de la masse totale du fluide avec deux relations qui équivalent sensiblement à la loi du diamètre rectiligne; à la rigueur près, je n'ai pas fait autre chose, sauf que je ne suppose absolument rien sur t_c, tandis que le physicien russe admet que pour $D_m = \Delta$ on a $t_c = T_c$. Reprenons ses calculs et ses notations.

Soit une masse totale de M grammes enfermée dans un volume constant V; σ et s sont les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur, v et v', μ et m, leurs volumes absolus et leurs poids respectifs à la température de disparition du ménisque; on a

$$v = \mu\sigma, \qquad v' = ms, \qquad \mu\sigma + ms = V, \qquad \mu + m = M.$$

A ces relations, Stoletov joint les suivantes, dans lesquelles V_c est le volume critique et ε une quantité qui s'annule à la température critique :

$$\sigma = V_c - \varepsilon, \qquad s = V_c + \varepsilon.$$

Ces relations approchées, qui expriment qu'au voisinage de la température critique les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur saturée sont équidistants du volume critique, ont été, dès 1881, déduites par Clausius de sa célèbre équation caractéristique, au moyen des variables auxiliaires de Planck et de développements en séries extrêmement laborieux (2); elles sont évidentes dans la loi du diamètre rectiligne et tiennent à ce que le coefficient angulaire du diamètre est extrêmement petit.

En remplaçant σ et s par leurs valeurs, il vient

$$(a) \qquad V_c = \frac{V}{M} + \varepsilon\,\frac{\mu - m}{V_c};$$

or

$$\mu - m = \frac{v}{V_c - \varepsilon} - \frac{v'}{V_c + \varepsilon} = \frac{(v - v')V_c + \varepsilon V}{V_c^2 - \varepsilon^2};$$

si donc on observe la disparition du ménisque lorsque les volumes v et v

(1) Stoletov, *Physikalische Revue* de Graetz, t. II, p. 69 à 73; 1892.
(2) R. Clausius, *Wied. Ann.*, t. XIV, p. 287; 1881.

Digitized by Google

sont rigoureusement égaux, on a

$$V_c = \frac{V}{M}\left[1 + \left(\frac{\varepsilon}{V_c}\right)^2\right] \quad (^1).$$

Cette équation montre la possibilité de mesurer le volume critique pourvu que la température de disparition du ménisque soit suffisamment voisine de la température critique (²).

Probablement parce qu'il y a de réelles difficultés expérimentales à avoir *rigoureusement* $v = v'$, Stoletov propose de faire deux expériences au moyen du même tube, mais avec des remplissages différents M et M_1, et de mesurer chaque fois $v - v'$. Si Δ et Δ_1 sont ces différences, Stoletov écrit

$$(c) \qquad V_c = \frac{V}{M} + \frac{\varepsilon\Delta}{MV_c} = \frac{V}{M_1} + \frac{\varepsilon\Delta_1}{M_1 V_c}$$

et, par l'élimination de $\frac{\varepsilon}{V_c}$, il arrive à la formule finale

$$(d) \qquad V_c = \frac{V}{M} + \frac{\Delta}{M}\,\frac{M - M_1}{M_1\Delta - M\Delta_1}.$$

En admettant même l'approximation de la formule (b), l'équation (c) est inexacte, car ε est fonction de t_c et, par suite, de $\Delta = v - v'$, et l'on n'a pas, en général, le droit d'éliminer $\frac{\varepsilon}{V_c}$ entre les deux équations (c).

Stoletov a, de plus, commis une faute de calcul, car de (c) on tire

$$\frac{\varepsilon}{V_c} = V\,\frac{M - M_1}{M_1\Delta - M\Delta_1},$$

(¹) Stoletov écrit simplement

$$\mu - m = \frac{v - v'}{V_c}$$

et, par suite,

$$(b) \qquad V_c = \frac{V}{M} + \frac{\varepsilon(v - v')}{MV_c}.$$

(²) On en revient toujours là. Pour Stoletov, si $v = v'$, on a $t_c = T_c$ et la méthode est rigoureuse. Pour peu que v soit différent de v', on a sûrement $t_c < T_c$ et alors ε n'est certainement pas nul. Au moyen du pentane normal de M. S. Young, on trouve

$$T_c - t_c = 0^{\text{deg}},05, \qquad \frac{\varepsilon}{V_c} = 0,06, \qquad \left(\frac{\varepsilon}{V_c}\right)^2 = 0,0043,$$

$$T_c - t_c = 0^{\text{deg}},10, \qquad \frac{\varepsilon}{V_c} = 0,10, \qquad \left(\frac{\varepsilon}{V_c}\right)^2 = 0,0100.$$

Ainsi l'erreur sur V_c, quand on néglige $\frac{\varepsilon}{V_c}$, est de $\frac{1}{200}$ dans le premier cas, de $\frac{1}{100}$ dans le second.

Lorsque v est légèrement différent de v', l'erreur qui en résulte est plus sensible sur le terme en ε que sur le terme en $(v - v')$.

Digitized by Google

d'où

$$(d)' \qquad V_c = V \frac{\Delta - \Delta_1}{M_1 \Delta - M \Delta_1}.$$

Stoletov considère ensuite le cas extrême pour lequel M correspond à la disparition du ménisque à l'extrémité supérieure du tube et où

$$v = V, \qquad v' = 0, \qquad \Delta = V,$$

et celui pour lequel M_1 correspond à la disparition du ménisque à l'extrémité inférieure du tube et où

$$v = 0, \qquad v' = V, \qquad \Delta_1 = -V,$$

d'où

$$\Delta - \Delta_1 = 2V,$$

d'où enfin

$$V_c = \frac{2V}{M + M_1} \text{ (1)}.$$

Il est remarquable que ces deux cas correspondent à la même valeur de t_c et, par conséquent, de ε, d'après une *Note* du paragraphe suivant. Mais alors t_c est le plus éloigné possible de T_c et, par suite, $\frac{\varepsilon}{V_c}$ a sa valeur maxima et son carré même est loin d'être négligeable. Il faudrait donc partir de

$$V_c = \frac{V}{M}\left(1 + \frac{\varepsilon^2}{V_c^2}\right) + \frac{\varepsilon \Delta}{M V_c}.$$

Dans ces conditions, $\frac{\varepsilon}{V_c}$ dépend d'une équation du second degré et V_c n'est plus donné par une formule simple. Au surplus, la réalisation des deux cas limites que Stoletov envisage serait particulièrement difficile au point de vue expérimental. On peut remarquer, en outre, que ses formules supposent que, malgré tous ses remplissages successifs, le tube expérimenté conserve son volume V, ce qui ne saurait être.

Pour toutes ces raisons, il paraît préférable de n'introduire dans les formules, ainsi que je l'ai fait, que la *densité moyenne*, qui tient compte des variations inévitables de volume du tube d'un remplissage à l'autre, et de ne pas s'astreindre à donner au rapport $\frac{v}{v'}$ une valeur absolument fixée à l'avance et qui n'est pas réalisable rigoureusement.

---

(1) Stoletov écrit : $\Delta - \Delta_1 = V$, et il trouve

$$V_c = \frac{V}{M}\left[1 + \frac{M - M_1}{V(M + M_1)}\right].$$

Digitized by Google

6. Remarques sur le phénomène de Cagniard-Latour considéré comme fonction continue de D_m. — THÉORÈME : *Si t_c est une fonction continue de D_m, cette fonction ne saurait être ni constamment croissante, ni constamment décroissante.*

En effet, le phénomène de Cagniard-Latour commence à une valeur de D_m nettement plus petite que Δ, pour finir à une valeur de D_m plus grande que Δ, ces valeurs extrêmes étant sensiblement équidistantes de Δ (1). Si t_c était une fonction constamment croissante ou décroissante de D_m, il s'ensuivrait dans les deux cas que la valeur de t_c relative à $D_m = \Delta$ serait inférieure à son maximum absolu (qui est égal ou inférieur à T_c) d'une quantité sensiblement égale à la demi-amplitude du phénomène de Cagniard-Latour. Or cette amplitude est de l'ordre de grandeur de 1 degré dans le cas de l'acide carbonique, de 1,5 à 2 degrés dans le cas de l'éther (de Heen); il en résulterait donc que la valeur de t_c relative à la densité critique serait inférieure à T_c d'environ 0,5 degré pour l'acide carbonique et de 1 degré pour l'éther, ce qui est absolument contraire aux vérifications faites par M. S. Young dans le cas du pentane normal. La

---

(1) De même que le phénomène considéré se présente comme une troncature de la courbe de saturation tracée dans le plan des (p, v) (H. PELLAT), de même *on peut le considérer comme une troncature de la courbe des densités.* Dans cette manière de voir, on prend pour ordonnée la densité moyenne du remplissage D_m d'un tube fermé quelconque et pour abscisse la température à laquelle le ménisque disparaît dans ce tube. S'il disparaît en haut ou en bas du tube, on est en dehors du phénomène de Cagniard-Latour et l'on n'obtient que la courbe de la densité δ du liquide saturé ou celle de la densité δ' de la vapeur saturée; s'il disparaît à l'intérieur du tube, on a, dans la moitié inférieure du tube, une densité moyenne plus grande que la densité de vapeur saturée correspondant à la température de disparition et, dans la moitié supérieure du tube, une densité D_m plus faible que la densité du liquide saturé qui lui correspond. On a donc bien une courbe de raccordement intérieure à la courbe des densités, et cela dans un intervalle de température de l'ordre de 1 à 2 degrés suivant la grandeur de la température critique des corps expérimentés.

Dans ce très petit intervalle de température, il est permis de supposer que la courbe de raccordement admet pour les cordes verticales le même diamètre rectiligne que le reste de la courbe des densités; on voit, dès lors, que la température la plus élevée de disparition du ménisque T'_c est inférieure à T_c, bien que très peu, mais correspond à une densité moyenne de remplissage un peu plus élevée que la densité critique Δ, et que les valeurs maxima et minima, D'_m et D''_m, de la densité moyenne correspondent à une même température t'_c qui est la limite inférieure du phénomène; α étant le coefficient angulaire (négatif) du diamètre rectiligne, on a

$$(D'_m - \Delta) = (\Delta - D''_m) + 2\alpha(t'_c - T_c),$$

relation dont on remarquera l'analogie avec une de celles qui ont été données au paragraphe 2.

Digitized by Google

proposition énoncée au commencement de ce paragraphe peut donc être considérée comme démontrée.

Or les expériences de M. A. Battelli montrant très nettement la phase descendante de t_c pour les grandes valeurs de $\frac{D_m}{\Delta}$, tandis que les expériences de M. W. Ramsay et celles de M. de Heen montrent la phase ascendante de t_c, *il semble bien que l'existence d'un maximum relatif de t_c soit démontrée expérimentalement.* Comme M. Battelli croit avoir démontré sur l'éther et l'alcool que t_c est une fonction toujours décroissante de D_m (1), il y a lieu de chercher d'où vient le désaccord.

Je considère d'abord les expériences sur l'alcool faites, partie à Cagliari en 1891, partie à Padoue en 1892; l'auteur ayant eu le soin d'indiquer la capacité de ses tubes et la masse du liquide introduite, j'ai pu calculer les valeurs de D_m et les comparer à la valeur de Δ qui, dans le cas de l'alcool, est voisine de 0,278 (Mathias). On trouve ainsi

0,3195, 0,3448, 0,3888, 0,3839

pour les tubes étudiés en 1891 et

0,344, 0,400

pour les tubes étudiés en 1892. *Dans tous les cas,* D_m *est plus grand que* Δ; donc M. Battelli devait bien trouver pour t_c une fonction décroissante de D_m.

Le cas de l'éther est plus instructif encore. Le Tableau suivant résume la comparaison des valeurs de D_m et de t_c pour les tubes étudiés par le distingué physicien de Pise :

Éther.

	Tubes.	D_m.	t_c.
1891	A.....	0,2409	193°,61 193,59
	B.....	0,2765	193,40 193,48
	C.....	0,2888	193,20 193,14
	D.....	0,3043	193,0 193,03
1892	M.....	0,2520	192,63
	N.....	0,3102	192,12

(1) A. Battelli, *Sullo stato della materia nel punto critico* (Ire Note). (*Nuovo Cimento*, 3e série, t. XXXIII, p. 22; 1892.)

Digitized by Google

Pour l'éther, on a $\Delta = 0,263$; donc pour les tubes B, C, D on est dans la partie descendante de la courbe $t_c = f(D_m)$, ce que l'expérience vérifie bien. Au contraire, A correspond à $D_m > \Delta$; or la différence entre les t_c des tubes A et B est faible, guère plus de 0,1 degré, alors que la différence de leurs densités moyennes est plus grande que celle des D_m de B et D dont les t_c diffèrent de 0,5 degré; malgré les petites erreurs d'expérience, l'existence d'un maximum de t_c au voisinage de $D_m = \Delta$ paraît évidente ici.

Quant aux tubes M et N dont la matière est moins pure, ayant des t_c trop bas, on voit que M correspond sensiblement à $D_m = \Delta$, donc au maximum de t_c, tandis que N est relatif à un D_m très grand, par suite à une valeur basse de t_c, ce qui se vérifie également bien.

Les expériences de M. A. Battelli viennent donc à l'appui de l'existence d'un maximum relatif de t_c, mais elles ne permettent pas de dire si ce maximum est égal à T_c ou s'il en est différent.

M. Zambiasi croit avoir démontré que pour $D_m = \Delta$ on a $t_c = T_{c'}$ (1). Il discute à cet effet la valeur de $\frac{v}{v'}$ donnée par la relation (1), laquelle exprime simplement que, dans le volume constant V, il y a conservation de la masse totale du liquide et de la vapeur. Or, v et v' n'ont de sens qu'autant que les deux fluides se distinguent nettement l'un de l'autre, c'est-à-dire qu'autant qu'ils sont séparés par un ménisque; alors seulement δ et δ' sont des densités qui sont simplement fonction de la température et non de la masse totale du fluide. Dire qu'à la température critique $\frac{v}{v'}$ se présente sous la forme $\frac{0}{0}$, c'est supposer que v et v' ont une existence réelle à cette température; si donc on conclut *de là*, comme fait M. Zambiasi, que pour $D_m = \Delta$ la température de disparition est bien T_c, on fait une pétition de principe, car l'on tire de la relation (1) une proposition qui n'y est pas contenue.

Comme M. Battelli, M. Zambiasi pense avoir établi expérimentalement que t_c est une fonction toujours décroissante de D_m; le maximum de t_c ayant lieu, d'après lui, pour $D_m = \Delta$, il s'ensuit nécessairement que le phénomène de Cagniard-Latour ne saurait se produire pour une densité moyenne du remplissage inférieure à la densité critique. Sans invoquer les expériences de M. Battelli, reportons-nous aux expériences de l'auteur (2), faites exclusivement sur l'éther. Le remplissage des tubes étant défini par la valeur de $\frac{v}{v'}$ à la température de 18° environ, j'ai pu, en admettant $\delta_{18} = 0,7152$ d'après M. A. Battelli, calculer les valeurs de D_m.

---

(1) G. Zambiasi, *Atti d. R. Acc. dei Lincei*, t. II, 1er semestre, p. 21; 1893.
(2) G. Zambiasi, *Atti d. R. Acc. dei Lincei*, t. I, 2e semestre, p. 423; 1892.

Digitized by Google

On trouve ainsi :

Éther.

Tubes.	$\frac{v}{v'}$ à 18°.	D_m.	t_c.
			°
1.....	$\frac{2}{5}$	0,205	190,3
2.....	$\frac{1}{2}$	0,239	190,0
3.....	$\frac{4}{5}$	0,318	189,8

On voit que les tubes 1 et 2 de M. Zambiasi présentent le phénomène de Cagniard-Latour pour des valeurs de D_m nettement inférieures à la densité critique, ce qui contredit formellement sa proposition du décroissement constant de t_c, dont le maximum T_c correspondrait à $D_m = \Delta$.

Observons enfin que les densités moyennes des tubes 2 et 3 de M. Zambiasi sont sensiblement identiques à celles des tubes A et D, M et N de M. A. Battelli: alors que les t_c de ces deux derniers couples de tubes diffèrent respectivement de 0,6 et 0,5 degré, on voit que ceux des tubes 2 et 3 ne diffèrent que de 0,2 degré seulement; *les expériences de M. Zambiasi ne concordent donc pas avec celles de M. Battelli,* et il est permis de considérer que le décroissement de t_c quand on passe du tube 1 au tube 2 n'est pas établi avec certitude.

Digitized by Google

L'INDICE CRITIQUE [1],

PAR LE PRINCE B. GALITZINE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES DE SAINT-PÉTERSBOURG,
ET
J. WILIP.

Traduit de l'allemand par E. Rothé, Agrégé des Sciences physiques, Préparateur à la Sorbonne.

La méthode le plus fréquemment employée pour évaluer la température critique est la méthode optique. Elle consiste à noter la température à laquelle on peut soit faire disparaître le ménisque qui sépare les surfaces du liquide et de sa vapeur, par un échauffement lent, soit le faire réapparaître par un refroidissement lent. La disparition du ménisque est liée à l'égalité des indices de réfraction du liquide et de sa vapeur dans le voisinage immédiat de la surface de séparation, ce qui permet déjà de conclure à l'égalité des densités correspondantes, qui est la caractéristique de l'état critique. La grande importance de cette question, pour toute l'étude de l'état critique, nous a engagés à mesurer directement les indices de réfraction du liquide et de sa vapeur saturante et aussi à étudier leurs variations avec la température dans le voisinage du point critique.

C'est sur l'éther éthylique que nos expériences ont porté. Nous avons choisi ce liquide, parce qu'il est très stable dans ses pro-

(1) On trouvera le détail de nos expériences dans le *Bulletin de l'Acad. Imp. des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XI, n° 3.

Digitized by Google

priétés physiques, et très facile à préparer à l'état de pureté, condition indispensable pour des expériences au voisinage du point critique. Enfin, nous avions déjà à notre disposition, pour l'intervalle de température utilisé, un très bon régulateur de température, construit sur les indications de l'un de nous, et permettant de faire varier lentement la température, ou de la maintenir constante à 0,05 degré près. De plus, nous avions étudié, de dixième en dixième de degré environ, la marche des isothermes de l'éther dans le voisinage du point critique. Nous avions aussi étudié les variations des densités de l'éther liquide et de sa vapeur saturante avec la température et l'influence qu'a, sur les isothermes, l'addition de petites quantités de corps étrangers. Grâce à toutes ces observations, nous pûmes déterminer très exactement les données critiques du liquide choisi.

Méthodes de mesure. — Plusieurs méthodes permettent de déterminer l'indice de réfraction des corps liquides et gazeux; mais, pour les températures et les pressions élevées auxquelles se trouve l'éther au voisinage de son point critique, ces méthodes ne sont pas d'un emploi commode. A notre connaissance, M. J. Chappuis a seul étudié jusqu'ici l'indice de réfraction de l'acide carbonique dans le voisinage du point critique, par la méthode interférentielle, aisément utilisable pour des températures relativement basses (température critique de CO^2, 31°,4 C.), mais qui présenterait de très grandes difficultés aux températures élevées. La méthode de MM. Terquem et Trannin, fondée sur la réflexion totale, aurait fort bien convenu; mais elle exige l'emploi d'une petite couche d'air, comprise dans une cuve constituée par deux lames à faces parallèles, qu'il nous fut impossible de faire construire pour les conditions particulièrement difficiles de température et de pression auxquelles elle devait être soumise.

Nous avons finalement employé exclusivement deux méthodes que, pour abréger, nous désignerons par *méthode de la lentille* et *méthode du prisme*.

La première de ces méthodes fut imaginée en 1895 et mise en pratique par l'un de nous [1]. Voici quel en est le principe : Le

[1] *Bulletin de l'Acad. Imp. de Saint-Pétersbourg*, t. III, n° 2, p. 131; 1895.

Digitized by Google

tube même contenant le liquide en expérience est utilisé comme lentille cylindrique; on mesure l'écartement de deux traits parallèles placés derrière la lentille, après réfraction des rayons lumineux, d'abord dans le liquide et ensuite dans la vapeur. Le grossissement obtenu dans ces deux opérations permet d'évaluer facilement l'indice de réfraction de la substance étudiée (liquide et vapeur).

Le principe de la seconde méthode consiste dans l'emploi d'un prisme de très petit angle, placé à l'intérieur du tube-laboratoire avec le liquide à étudier. Une des faces du prisme est parallèle à la paroi du tube, et l'on mesure la déviation d'un faisceau lumineux horizontal très délié après son passage à travers le liquide et à travers la vapeur. Des déviations mesurées, on peut déduire les indices de réfraction correspondants.

Il y a, au sujet de cette méthode, un point sur lequel nous devons appeler l'attention. Dans le voisinage immédiat du point critique, les densités du liquide et de sa vapeur saturante peuvent, dans certaines circonstances, ne pas demeurer constantes dans toutes les couches, mais augmenter progressivement de haut en bas. Ainsi, il peut se faire que, sans prisme, on obtienne, comme dans le mirage, une déviation du faisceau lumineux tombant horizontalement sur le système, ce qui augmente beaucoup la difficulté des mesures de l'indice de réfraction.

Pour la plupart des expériences que nous avons faites, le tube contenant le liquide à étudier était mis en communication avec un manomètre à air, calibré avec soin, et avec un compresseur à mercure. Le tube se trouvait d'ailleurs au milieu du thermostat mentionné plus haut. De cette façon, on pouvait faire varier dans de très larges limites les conditions expérimentales.

Une condition fondamentale est nécessaire à la réussite de cette expérience : toutes les couches du corps soumis à l'observation doivent être exactement à la même température. Ce résultat devait être obtenu à l'aide du thermostat muni d'un agitateur. Bien qu'on pût, de cette façon, compter sur une égalité et une constante de température suffisantes, on peut encore utiliser une disposition particulière qui permette au besoin de mélanger régulièrement les différentes couches de liquide et de sa vapeur dans le tube à expérience : ce dispositif permettrait d'obtenir, dans chaque

Digitized by Google

opération, une parfaite égalité de densité. Nous avons employé dans ce but un second agitateur placé dans le tube même.

La méthode de la lentille a été employée dans des conditions différentes; nous mentionnerons les suivantes :

Tout d'abord nous nous servîmes d'un tube de verre ordinaire, non rodé, mais les expériences furent si nombreuses, qu'en prenant des moyennes nous pûmes compter sur une exactitude suffisante. Plus tard, nous employâmes un tube de verre travaillé optiquement et la mesure des volumes et des pressions fut faite avec tout le soin possible.

Pendant ces deux séries d'observations, l'agitateur fonctionnait à l'intérieur du tube. Nous avons jugé utile, pour l'étude théorique de l'état critique, de reprendre les mêmes expériences avec le même tube rodé, mais sans mélanger les couches. Nous pouvions ainsi constater si, *la température étant supposée toujours la même partout,* la densité du corps observé varie un peu dans les différentes couches, et cela aussi bien au-dessous qu'au-dessus de la température critique. Nous avons exécuté dans ce but notre troisième série d'expériences, où les volumes étaient mesurés avec soin.

Dans toutes ces expériences, le tube était toujours en communication avec l'appareil à compression et l'éther était toujours au-dessus d'une colonne de mercure.

La dernière série d'observations, qui ne servait en somme qu'à contrôler les précédentes, fut faite un peu différemment : l'éther était placé dans un petit tube de verre ordinaire, scellé à ses deux extrémités, sans mercure, placé au milieu du régulateur. On ne pouvait évidemment mesurer ni les volumes, ni les pressions.

La méthode du prisme fut employée dans deux séries d'observations. Dans la première, le tube était étroit, sans agitateur; dans la deuxième, il était large, poli, et un agitateur placé dans le liquide permettait d'étudier l'influence que cause sur la valeur de l'indice de réfraction le mélange des différentes couches. Dans la première série d'observations, le volume total, à peu près égal au volume critique, était maintenu constant pendant toute la durée de l'opération; dans la deuxième série, le volume total pouvait varier dans certaines limites.

Digitized by Google

Nous ferons, sur l'exactitude des mesures, les remarques suivantes : Dans l'évaluation de l'indice de réfraction de l'éther éthylique aux températures élevées par la méthode de la lentille avec un tube rodé, l'erreur constante sur l'indice n peut atteindre 0,005 ; mais l'erreur sur n causée par l'inexactitude des mesures de l'écartement des deux images (après réfraction des rayons) n'est pas supérieure à 0,001.

Cette exactitude peut être considérée comme tout à fait suffisante, surtout si l'on pense à l'influence qu'a sur la valeur de n un défaut d'homogénéité de la source lumineuse.

Nous avons, par exemple, obtenu pour l'éther éthylique, aux températures ordinaires, les résultats suivants :

$$n_D - n_{Li} = 0,0022,$$
$$n_F - n_{Li} = 0,0066,$$

ces divers indices se rapportant aux raies D et F et à la raie principale du lithium.

Les expériences faites par la méthode de la lentille permettent de reconnaître que les valeurs de l'indice de réfraction n du liquide et de sa vapeur saturante, à des températures déterminées, semblent tout à fait indépendantes du volume total mis en jeu, pourvu toutefois que la pression à laquelle on soumet le corps soit égale à la pression de sa vapeur saturante. Cela permet d'obtenir plus rapidement les valeurs moyennes de n. Ce n'est qu'aux températures supérieures à la température critique que correspond, à chaque valeur de v, une valeur particulière de n; on peut alors construire des isothermes, en prenant pour coordonnées v et n.

Les températures ont été évaluées au $\frac{1}{10}$ de degré près, les valeurs de n avec la précision de la troisième décimale, les volumes ne sont mesurés qu'au $\frac{1}{100}$ de centimètre cube près.

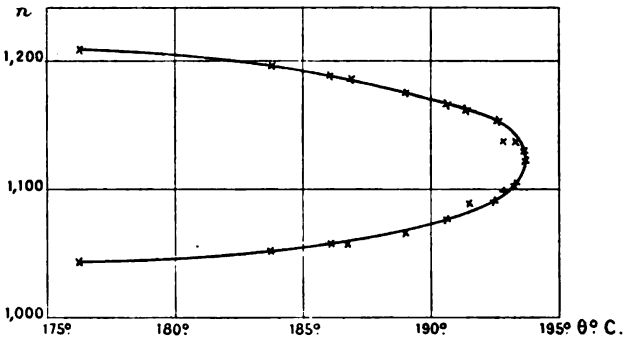
Résultats. — Les courbes *fig.* 1 et *fig.* 2 représentent les résultats de nos deux premières séries d'expériences. Elles ont, comme on voit, une allure très régulière se composant de deux branches qui se rejoignent au point critique, où elles possèdent une tangente verticale. Elles donnent respectivement :

Digitized by Google

	θ_c.	n.
Première série.....	193°,7 à 193°,8	1,12
Deuxième série.....	193°,8	1,12

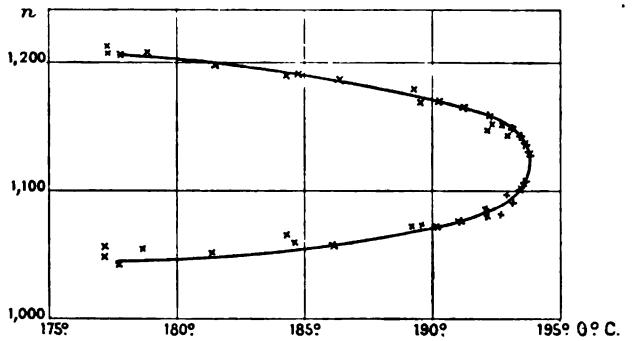
Ce résultat a une importance considérable. Il nous montre que, par la méthode de la lentille, on peut obtenir la température cri-

Fig. 1.



tique à 0,1 ou 0,2 degré près, même avec un tube ordinaire, à la condition de faire les expériences avec un soin suffisant.

Fig. 2.



L'étude que nous avions faite antérieurement nous avait donné pour les éléments critiques de l'éther :

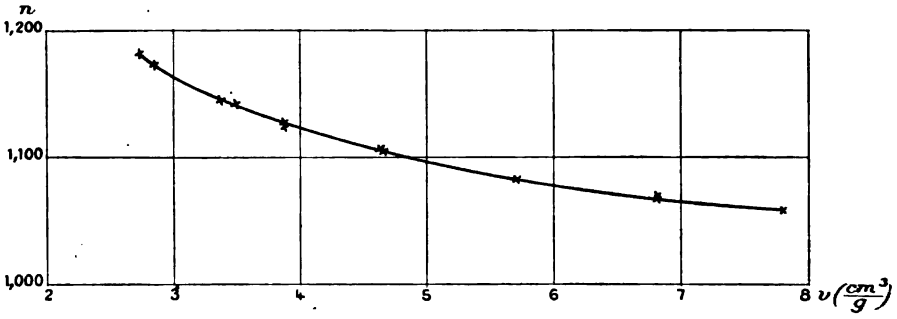
Température critique.....	$\theta_c = 193°,6$
Pression critique.....	$p_c = 36^{atm},28$
Volume critique spécifique...	$v_c = 3$ cm³ : gramme

Digitized by Google

Il n'est possible d'atteindre une concordance aussi parfaite entre les valeurs de la température critique obtenues par des méthodes tout à fait différentes, que sous la condition formelle de pouvoir disposer d'une température absolument constante. D'ailleurs, il est aussi indispensable, pour la réussite de ces mesures, d'agiter énergiquement les différentes couches; sinon, on ne pourrait pas être sûr des nombres obtenus par les deux méthodes. C'est probablement pour n'avoir pas pris suffisamment garde à ces conditions dans la plupart des mesures de la température critique par la méthode optique, la plus fréquemment employée (apparition et disparition du ménisque), que différents expérimentateurs ont obtenu des nombres s'écartant considérablement.

On peut aussi déduire de nos expériences les valeurs correspondantes de n et de v dans le cas où le tube est rempli d'une substance homogène. On obtient alors pour chaque température une portion d'isotherme. Bien que la température varie de 192°,7

Fig. 3.



à 197°,3, toutes ces isothermes coïncident *en une courbe unique* (*fig.* 3).

Ce résultat indique que, malgré les grandes modifications qui se produisent au voisinage du point critique, l'indice de réfraction, dans l'intervalle considéré, semble *absolument indépendant de la température et seulement fonction du volume total v*.

Avant d'aller plus loin, nous ferons encore quelques remarques. On sait que l'indice de réfraction et la densité d'un corps sont

Digitized by Google

liés par la formule de Lorentz

$$\frac{n^2-1}{n^2+1}\cdot\frac{1}{\delta}=\text{const.}$$

Cette relation est aussi bien exacte pour les liquides que pour les corps à l'état gazeux. L'ensemble des résultats de nos expériences peut servir à déterminer la constante C du second membre de la formule; nous avons calculé les différentes valeurs de C, en général très voisines. Leur moyenne est C = 0,3025, nombre que nous aurons bientôt l'occasion d'utiliser.

On a trouvé d'autre part pour la lumière du lithium

θ.	C.	
10	0,3010	liquide
20	0,3012	liquide
100	0,3054	vapeur

La concordance des valeurs de C est remarquablement bonne et montre dans quel large intervalle de température on peut appliquer la formule de Lorentz.

Occupons-nous maintenant des expériences qui ont été faites sans le secours de l'agitateur dans le tube même (troisième et quatrième séries).

L'examen des résultats montre qu'aux basses températures on ne peut reconnaître aucune variation systématique de n avec la hauteur des couches. C'est pourquoi, pour ces températures, on a pris les moyennes de n. Mais il en est autrement lorsqu'on s'approche de la température critique. L'indice des couches inférieures de la substance placée dans le tube est manifestement plus grand, aussi bien pour le liquide que pour la vapeur, non seulement aux températures inférieures à la température critique, mais encore à celles qui la dépassent de quelques degrés. Les différences sont parfois si grandes qu'il est impossible de les attribuer à des erreurs d'expérience. Par exemple, les différences des indices des couches inférieures et supérieures, pour la vapeur comme pour le liquide, sont comprises entre 0,006 et 0,009.

Aux températures supérieures à la température critique, où la substance n'a qu'une seule densité et par suite ne devrait avoir

Digitized by Google

qu'un seul indice de réfraction, les différences que présentent les valeurs de n sont notablement plus grandes.

Ainsi

à 193°,95	$\Delta_n = 0,057$
194,80	0,036
196,63	0,029
198,89	0,018

Il résulte de tout ce qui précède que la densité du corps croît du haut vers le bas.

L'observation des phénomènes au-dessus de la température critique nous enseigne encore d'autres faits intéressants. Examinons de plus près ce qui se passe au moment de la disparition du ménisque : il y a une variation subite de densité qui semble indiquer qu'au-dessus de la température critique, le liquide peut encore subsister; tout au moins peut-on dire que les valeurs trouvées pour l'indice de réfraction correspondent bien à l'état liquide. Il y a là un phénomène analogue au retard de vaporisation qui, comme on le sait, se produit aussi dans certaines circonstances, aux basses températures. La conclusion importante que l'on peut tirer de ces différentes remarques c'est qu'on n'a, en aucune façon, le droit de dire qu'on a atteint l'état critique et par suite obtenu l'égalité des densités du liquide et de sa vapeur quand le ménisque a disparu. Il n'en est ainsi que lorsqu'on a mélangé régulièrement les différentes couches; si l'on n'a pas pris cette précaution, les densités dans les différentes parties du tube peuvent être totalement différentes. Cette remarque a une importance considérable pour la mesure des éléments critiques des différents corps quand on emploie la méthode optique habituelle.

Pour la théorie de l'état critique, il faut observer ce point capital, l'existence de différentes densités, bien au-dessus de la température critique.

Plusieurs expérimentateurs, parmi lesquels l'un de nous, ont attiré l'attention sur ce fait, que d'autres ont contesté. Il y a lieu de se poser la question de savoir si c'est là une propriété inhérente aux corps, ou si l'on doit l'attribuer à des causes secondaires.

Examinons quelques hypothèses.

Digitized by Google

Tout d'abord, on ne peut supposer que la différence des densités tienne à une inégalité de la température, car bien que les différentes couches du tube n'aient pas été elles-mêmes agitées, les autres agitateurs ont toujours été mis en fonctionnement.

On peut d'ailleurs facilement se rendre compte que d'aussi grandes différences entre les indices de réfraction à des températures supérieures à la température critique ne sauraient être interprétées par une inégalité de température. Au-dessous du point critique, et dans son voisinage immédiat, les indices de réfraction du liquide et de sa vapeur saturante varient de la même façon ; la variation avec la température est encore plus rapide qu'au-dessus de la température critique. D'ailleurs, pour que la différence entre les valeurs de n puisse atteindre 0,018, comme cela a lieu même à la température de 198°,89, les températures devraient différer de 4 degrés dans les parties supérieure et inférieure du tube. Il faut donc reconnaître que cette hypothèse est tout à fait inadmissible.

On peut interpréter les différences dans les valeurs de n par une deuxième hypothèse bien plus plausible et sur laquelle M. Gouy a le premier appelé l'attention.

M. Gouy suppose également que, dans le voisinage du point critique, il doit y avoir une différence causée par la pesanteur entre les densités dans les parties haute et basse d'un tube semblable à celui dont nous nous sommes servis. En raison du poids des colonnes qui les surmontent, les couches inférieures sont soumises à une plus forte pression et, par suite, plus comprimées que les couches supérieures. Cette variation de pression est d'ailleurs généralement faible et peut être complètement négligée. Mais, dans le voisinage du point critique, il en est autrement : ici le coefficient de compressibilité peut atteindre une valeur très grande; au point critique même il devient infini, et, par suite, au voisinage de cette température, de petites variations de pression peuvent entraîner de grandes variations de densité.

Pour voir jusqu'à quel point les différences observées peuvent ou non être attribuées à l'action de la pesanteur, nous avons étudié de plus près la théorie de ce phénomène. Le calcul nous a montré qu'à 193°,9 cette action peut au plus modifier la quatrième décimale de n, par suite, bien qu'elle ait véritablement une influence

Digitized by Google

sur les valeurs de l'indice dans les parties basse et haute du tube, les différences qu'elle cause sont bien inférieures à celles qui ont été effectivement observées.

On peut encore imaginer une troisième hypothèse. Peut-être les grandes différences dans les valeurs de n sont-elles occasionnées par des traces d'air qui pourraient être restées dans le tube. Toutefois, étant donnés les soins pris pendant le remplissage du tube avec de l'éther pour chasser toute trace d'air, et aussi la largeur du tube employé dans la troisième série d'observations (diamètre $1^{cm},2$), cette hypothèse nous paraît tout à fait invraisemblable. Les traces d'air qui peuvent rester doivent être extrêmement faibles : peut-être, dans le voisinage immédiat du point critique, pourraient-elles produire les effets constatés; mais à des températures qui diffèrent du point critique d'au moins 5 degrés, il est impossible d'admettre cette supposition.

Cette discussion nous force à penser que les différences observées dans les valeurs de n doivent être dues en grande partie à un retard dans l'établissement de l'état critique (égalité des densités). Il semble qu'à des températures supérieures même de plusieurs degrés à la température critique, l'état liquide peut encore subsister si l'on n'a pas pris soin de mélanger régulièrement entre elles les différentes couches. La variation subite de n, dans le voisinage de l'endroit où le ménisque se trouvait précédemment, est aussi un argument en faveur de cette assertion.

On peut aussi exprimer ce résultat d'une façon plus précise, comme il suit : A des températures supérieures à la température critique, une même substance peut, dans certaines conditions, à la même température et à la même pression, posséder des densités différentes, ce qui est d'accord avec d'autres phénomènes observés dans le voisinage du point critique.

Nous avons voulu nous rendre compte de la grandeur des différences dans les valeurs des densités, et, pour cela, nous avons calculé pour des températures supérieures à la température critique [1], d'après la formule de Lorentz

$$\delta = \frac{1}{0,3025}\,\frac{n^2-1}{n^2+2},$$

[1] La substance n'ayant pas été comprimée auparavant.

Digitized by Google

en partant des valeurs maxima et minima de n, les valeurs correspondantes de δ.

Les résultats de ce calcul ont montré que les différences dans les valeurs de δ peuvent, dans certains cas, être très grandes. A la même température, les différences sont quelquefois plus ou moins grandes; ce qui indique que l'on n'est pas ici en présence d'un phénomène régulier, mais bien d'une sorte de retard de vaporisation qui peut être plus ou moins important, suivant les circonstances.

Cet effet rend les mesures de densités, dans le voisinage du point critique, particulièrement difficiles et oblige à agiter énergiquement les différentes couches; si on ne le fait pas, les densités peuvent prendre des valeurs très différentes; à $194^{\circ},06$ la variation de δ est encore de 35,5 pour 100 et diminue graduellement pour atteindre 14,2 pour 100 à $198^{\circ},89$.

Dans la méthode du prisme, nous nous sommes servis de deux tubes différents. Dans la première série d'observations, le tube était étroit ($13^{mm},1$), sans agitateur; dans la deuxième, au contraire, il était plus large ($18^{mm},2$) et muni d'un agitateur.

La méthode du prisme est moins bien applicable au but que nous voulions atteindre, et cela pour plusieurs raisons; tout d'abord parce qu'on n'a aucun critérium permettant de s'assurer que le prisme a bien été placé dans la position convenable. En second lieu, et ceci est beaucoup plus grave, si l'on n'agite pas régulièrement les différentes couches, les rayons peuvent subir une déviation particulière causée par l'inégalité des densités. C'est pourquoi ces observations ne purent fournir des résultats suffisamment précis et ne durent être considérées que comme des expériences de contrôle. Toutefois, elles nous ont conduits à quelques résultats intéressants, sur lesquels nous voulons insister.

Quand les couches sont agitées régulièrement, on peut voir que les différentes valeurs de n obtenues sont, en général, bien concordantes. Il n'y a pas augmentation régulière de n vers le bas, ce qui est d'accord avec les résultats obtenus par la méthode de la lentille.

Si nous comparons les résultats obtenus par les deux méthodes, nous trouvons une concordance tout à fait satisfaisante, les plus grandes différences étant encore bien au-dessous des erreurs possibles d'expérience.

Digitized by Google

De plus, les valeurs de n, quand on n'agite pas, restent très constantes dans les différentes couches; mais cela seulement à des températures relativement basses. Dans le voisinage immédiat du point critique et au-dessus, n est certainement plus grand dans les couches inférieures que dans les couches supérieures; mais dès qu'on met l'agitateur en marche, les différences diminuent.

Les observations permettent de voir directement l'influence de l'agitation sur la déviation. Quand on agite, les valeurs de n restent sensiblement les mêmes pour les différentes couches; mais, si l'on cesse d'agiter, au bout de deux minutes, des couches se sont déjà formées, l'angle de réfraction augmente, l'indice diminue.

Cet effet de l'agitation est assez grand pour qu'on puisse l'étudier facilement. Il suffit d'observer directement comment, par suite du brassage, l'image de la fente du collimateur se déplace dans le champ visuel de la lunette. Ce phénomène intéressant ne peut être attribué à une inégalité de température : nous avons vu, en effet, à propos de la méthode de la lentille, que les différences de température devraient être beaucoup plus grandes pour pouvoir entraîner de semblables variations dans les valeurs de n, et l'emploi de notre régulateur rendait absolument impossible cette grande inégalité de température. Il y a donc lieu d'admettre, pour être d'accord avec les résultats de la méthode de la lentille, que le corps considéré au-dessus de la température critique n'a pas une densité unique si l'on n'a pas soin de mélanger régulièrement entre elles les différentes couches.

Ces expériences de contrôle, par la méthode du prisme, confirment ainsi les résultats trouvés précédemment par la méthode de la lentille.

CONCLUSIONS.

Les résultats de ces recherches peuvent se résumer comme il suit : La méthode de la lentille nous paraît parfaitement convenir à la mesure de la température critique θ_c. En se servant d'un tube tout à fait ordinaire, on peut obtenir θ_c avec l'exactitude de 0,1 ou 0,2 degré. La concordance avec la valeur de la température critique calculée au moyen des densités est particulièrement satisfaisante.

Digitized by Google

Mais une condition fondamentale doit être remplie si l'on veut obtenir des valeurs exactes de la température critique : il est absolument indispensable d'avoir à sa disposition un bon régulateur de température *et de mélanger énergiquement les différentes couches de la substance pendant les observations mêmes.* On peut fort bien utiliser dans ce but de petits agitateurs électromagnétiques; le régulateur que nous avons employé a rempli toutes les conditions requises. Si l'on négligeait de mélanger régulièrement les différentes couches, on ne pourrait en aucune façon conclure de la disparition du ménisque à l'égalité des densités dans les différentes parties du tube. Cette remarque a une grande importance pour la mesure des éléments critiques par la méthode optique habituelle.

Si l'on mélange régulièrement les couches, on peut admettre que l'indice de réfraction est, pour le même état, le même dans toutes les couches; il est indépendant du volume total de la substance employée, sous la pression de vapeur saturante.

Quand le tube est rempli d'une substance homogène, l'indice de réfraction semble être fonction uniquement du volume total mis en jeu et indépendant de la température.

La formule de Lorentz représente très bien la relation qui lie l'indice de réfraction et le volume dans de très larges limites de température, aussi bien pour l'état liquide que pour l'état solide. Si l'on n'agite pas les couches, à quelques degrés au-dessous de la température critique, on peut admettre que l'indice de réfraction possède pour le même état la même valeur dans les diverses couches; mais, dans le voisinage immédiat du point critique et au-dessus, les valeurs de l'indice de réfraction deviennent plus grandes dans les couches inférieures que dans les supérieures.

Cette observation semble montrer que l'état liquide peut subsister au-dessus du point critique; il est nécessaire de tenir compte de ce phénomène dans les mesures de la densité.

Digitized by Google

LA

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ,

PAR A. BATTELLI,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE PISE.

Traduit de l'italien par A. Meynier, Professeur au Collège de Nogent-le-Rotrou.

Il est très important, en Thermodynamique, de connaître non seulement la valeur des deux chaleurs spécifiques des gaz, mais encore leur mode de variation en fonction de la température et de la pression. Ainsi, par exemple, la différence $C_p - C_v$ entre dans la formule classique qui a servi à R. Meyer pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur, et des recherches récentes ont montré que l'étude thermodynamique d'un fluide est complète quand on en connaît la loi de compressibilité et de dilatation, et l'influence de la température sur la chaleur spécifique à volume constant. On comprend alors facilement que de nombreux physiciens se soient occupés, pendant ces dernières années, de recherches calorimétriques sur les fluides, soit pour vérifier les résultats antérieurs en améliorant les méthodes d'observation, soit pour étendre nos connaissances en faisant varier les conditions de pression et de température entre des limites assez étendues.

Nous ne croyons pas utile de nous arrêter sur les premières expériences calorimétriques faites sur les gaz par Crawford, ni sur

Digitized by Google

celles de Lavoisier et Laplace, faites à l'aide du calorimètre à glace, ni sur celles de Leslie et de Gay-Lussac, parce que les méthodes employées par tous ces physiciens sont entachées d'erreurs et conduisent à des résultats inexacts. La méthode employée dans les expériences bien connues de Delaroche et Bérard n'est pas exempte de causes d'erreurs; elle a été sensiblement améliorée par Haycraft, qui ne réussit pas cependant à obtenir des résultats exacts de ses mesures; il en résulterait que tous les gaz ont la même chaleur spécifique.

En 1827, de la Rive et Marcet essayèrent les premiers de mesurer la chaleur spécifique des gaz à volume constant, mais ni ces expériences ni d'autres des mêmes physiciens ne conduisirent à des résultats acceptables.

Toutes ces mesures, de même que celles de Apjohn et Suermann, se rapportaient à la détermination pure et simple des chaeurs spécifiques des gaz, mais n'avaient pas pour objet la recherche de la variation de ces quantités avec la pression et la température. Les premières expériences faites dans ce sens sont celles de Joule et Thomson, qui furent suivies de celles très importantes de Regnault et de beaucoup d'autres physiciens, et qui servirent à établir suivant quelle loi les deux capacités thermiques des fluides dépendent de la pression et de la température.

Dans beaucoup de travaux exécutés dans ce but, on étudie simultanément l'influence de ces deux causes; dans certains, on étudie les chaleurs spécifiques des gaz en même temps que celles des vapeurs et dans d'autres on introduit la notion de la chaleur spécifique moléculaire. Avant de passer en revue tous ces travaux par ordre chronologique, nous croyons bon d'examiner complètement les résultats obtenus dans chaque ordre d'études.

Variation des chaleurs spécifiques des gaz avec la pression.

Dans l'état actuel de nos connaissances, nous pouvons dire avec certitude que la chaleur spécifique C_p à pression constante, de même que la chaleur spécifique C_v à volume constant varient notablement avec la pression.

Ce résultat, déjà obtenu par Joule et Thomson qui étudièrent la variation de C_p pour l'air entre 0° et 300° et pour des pressions

Digitized by Google

variant de 1 à 12 atmosphères, fut contredit par les travaux de Regnault qui, de l'étude de l'air pour des pressions de 1 à 12 atmosphères, et de l'hydrogène et de l'acide carbonique jusqu'à 9 atmosphères, conclut que C_p est différent pour chacun de ces gaz, mais que, pour tous, il ne varie pas sensiblement avec la pression. Les expériences classiques de Regnault fixèrent les valeurs de C_p pour beaucoup de gaz d'une façon sûre, valeurs qui furent toujours confirmées dans les recherches ultérieures des autres physiciens; elles ne réussirent pas cependant à mettre en évidence la variation de la chaleur spécifique avec la pression. Cela était dû non seulement au refroidissement subi par le gaz dans le calorimètre par la diminution de pression, mais plus encore parce que le gaz sortant du calorimètre n'en avait pas pris la température, mais conservait toujours un excès de chaleur, excès que Regnault considérait comme constant, mais qui, en réalité, devait être plus grand pour des pressions plus élevées. Ces causes d'erreur, dans les expériences de Regnault, furent indiquées par Lussana et Leduc. Lussana, en effectuant une série de recherches sur les chaleurs spécifiques des gaz à des pressions de 1 à 100 atmosphères, fut conduit à conclure que C_p pour l'air augmente certainement avec la pression, mais tend vers un maximum qui serait atteint à la pression de 395 atmosphères, en admettant que la formule qu'il employait pouvait être étendue jusqu'à cette pression. Pour les autres gaz, l'accroissement de C_p est d'autant plus grand qu'ils s'éloignent davantage de la loi de (Boyle) Mariotte.

Cette variation de C_p avec la pression, non aperçue par Regnault, a été trouvée par Lussana et confirmée par d'autres travaux non seulement expérimentaux, mais théoriques. Parmi ces derniers, nous citerons ceux de Donnini, qui établit que $\frac{C_p}{C_v}$ doit diminuer quand la pression augmente, et de de Heen, qui trouve que les variations observées pour la chaleur spécifique avec la pression doivent être du même genre que celles qui se rencontrent dans la compressibilité, et que la chaleur spécifique doit d'abord augmenter avec la pression, jusqu'à atteindre un maximum et diminuer ensuite.

Parmi les recherches expérimentales, nous passerons sous silence celles de Margules, desquelles il résulte que C_p augmente

Digitized by Google

pour l'anhydride carbonique de 0,002 pour chaque atmosphère. Les expériences de Joly, effectuées avec le calorimètre à condensation, méritent l'attention. L'extrême soin qui apparaît dans ces recherches, où toute cause d'erreur est très réduite et où l'on tient compte de celles qu'il est impossible d'éliminer, inspire confiance dans les résultats obtenus qui sont les suivants : La chaleur spécifique à volume constant C_v augmente avec la densité, aussi bien pour l'air que pour l'anhydride carbonique, mais d'une manière plus sensible pour ce dernier. Pour l'hydrogène, au contraire, C_v diminue quand la densité augmente. D'autres confirmations résultent des expériences effectuées, à des températures comprises entre — 50° et — 140°, par Witkowski, d'après qui la valeur de C_p croît avec la pression d'autant plus que la température est plus basse, et de celles d'Amagat, qui trouve pour C_p des valeurs assez concordantes avec celles de Lussana; Amagat conclut que $C_p - C_v$ doit présenter pour l'air, pour l'hydrogène et pour l'acide carbonique, un maximum qui correspond nécessairement à la valeur maxima de C_p.

De même, Linde trouve que C_p, pour les gaz, doit augmenter avec la pression.

Enfin Amagat, partant de son réseau d'isothermes de CO^2 entre 0° et 260° et pour des pressions variant de 1 à 1000 atmosphères, trouve que, pour une température donnée, C_p augmente avec la pression d'abord rapidement (surtout pour les températures basses), puis moins rapidement, atteint un maximum sous une pression d'autant plus considérable que la température est plus élevée, puis diminue d'abord rapidement, ensuite plus lentement quand la pression continue à croître.

De l'ensemble des recherches rappelées ci-dessus, s'il résulte que, certainement, les chaleurs spécifiques des gaz varient avec la pression, il n'est pas possible d'établir avec certitude la loi de cette variation. Il semble toutefois probable que la valeur de C_p doit présenter un maximum, et l'on doit remarquer que ce maximum a été trouvé par Amagat aux environs de 350 atmosphères pour l'air, à l'aide d'expériences dans lesquelles la pression variait de 1 à 2000 atmosphères, tandis qu'il a été indiqué vers 395 atmosphères par Lussana, par extrapolation d'une formule obtenue à l'aide d'expériences exécutées seulement jusqu'à 100 atmos phères.

Digitized by Google

Variation des chaleurs spécifiques des gaz avec la température.

Des expériences de Joule et Thomson et de celles de Regnault on peut déduire que la chaleur spécifique à pression constante varie avec la température. En réalité, Regnault conclut qu'une telle variation se vérifiait seulement pour les gaz qui s'éloignent de la loi $pv = R\Theta$ et que, pour les gaz permanents, la valeur de C_p ne dépendait pas de la température; mais l'influence de la température a été mise récemment hors de doute par de nombreuses recherches.

En effet, il résulte des expériences de Lussana que, aussi bien pour l'air que pour l'anhydride carbonique, la valeur de C_p croît avec la température d'autant plus que la pression est plus grande.

Des expériences de Joly il résulte que, pour CO^2, C_v diminue quand la température augmente, d'autant plus que la pression est plus élevée. Les expériences de Witkowski montrent que, tandis que C_p pour l'air est sensiblement indépendant de la température à la pression atmosphérique, il croît quand la température diminue, à tel point que déjà, à 10 atmosphères, il passe de la valeur 0,244 à — 50° à la valeur 0,408 à — 140°. De même E. Wiedemann trouve que, pour les gaz qui s'éloignent de l'état de gaz parfait, la variation de la chaleur spécifique avec la température est assez sensible, et il détermine pour différents gaz les coefficients de variation avec la température de la chaleur spécifique à volume constant. Ensuite, Winkelmann, par la conductibilité calorifique des gaz, trouve que la valeur du rapport des chaleurs spécifiques à volume constant, aux températures de 100° et de 0°, calculée théoriquement, est égale à celle déterminée directement.

Enfin Wüllner détermine, par la méthode de Kundt, le rapport entre les deux chaleurs spécifiques de plusieurs gaz aux températures 0° et 100° pour en déduire les coefficients de variation avec la température de la chaleur spécifique à volume constant en se servant des coefficients de variation avec la température de la chaleur spécifique à pression constante donnés par E. Wiedemann; il compara les valeurs ainsi obtenues avec celles données par Winkelmann et obtint une vérification surprenante des diverses idées théoriques qui conduisirent à ces belles recherches.

Digitized by Google

Chaleurs spécifiques des vapeurs. — Chaleur spécifique moléculaire.

Les mesures effectuées par E. Wiedemann, par une méthode semblable à celle de Regnault, sur la chaleur spécifique des vapeurs, l'amenèrent à cette conclusion que la variation de ces chaleurs spécifiques avec la température doit être du même ordre de grandeur que la variation de celle des liquides correspondants.

Moutier, reprenant une formule donnée par Clausius et par Zeuner, démontra qu'on peut admettre pour les vapeurs saturantes

$$\gamma = C + \frac{d\mathcal{L}}{d\Theta} - \frac{\mathcal{L}}{\Theta},$$

où γ est la chaleur spécifique de la vapeur saturante, C celle du liquide sous la pression de sa vapeur, $\mathcal{L}$ la chaleur de vaporisation du liquide à la température absolue Θ.

D'autres travaux théoriques furent publiés sur ce sujet : par exemple, celui de Pellat, qui établit la variation de la chaleur spécifique des vapeurs à pression constante, non seulement avec la température mais encore avec la pression, et ceux de Van der Waals et de Bouty, qui essaient d'établir la raison pour laquelle la chaleur spécifique des vapeurs saturantes est positive dans quelques cas, et négative dans d'autres. La chaleur spécifique des vapeurs serait négative pour celles qui ont une faible masse atomique, positive si la masse atomique est élevée.

Les recherches de Regnault s'étendent aussi aux vapeurs, mais les résultats numériques qu'il obtient ne sont pas en parfait accord avec ceux qu'on calculerait en partant de la théorie cinétique des gaz, d'après laquelle le produit des masses moléculaires par la chaleur spécifique est constant. Macfarlane Gray cherche les raisons de ces divergences dans une interprétation inexacte des résultats de Regnault, en faisant remarquer qu'il faut apporter à ces résultats une correction résultant des différentes quantités de liquide en suspension dans la vapeur à des températures différentes. En tenant compte de cela, on obtient une concordance parfaite entre les valeurs calculées et celles observées.

L'étude de la chaleur *spécifique moléculaire* a été, depuis, l'objet d'une série importante de travaux.

Digitized by Google

Ainsi Mallard et Le Chatelier, Berthelot et Vieille mesurèrent la chaleur spécifique moléculaire des gaz et des vapeurs à des températures très élevées, soit à volume constant, soit à pression constante, en déterminant la température de combustion des mélanges gazeux explosifs, d'abord purs, puis dilués dans des quantités notables de gaz inerte.

Il résulte de ces recherches que la chaleur spécifique moléculaire augmente fortement avec la température; que le coefficient de température est le même pour tous les gaz dits *permanents,* et moindre pour les autres; que la chaleur spécifique moléculaire des gaz à volume constant est indépendante de la pression même si celle-ci varie entre des limites assez étendues; et enfin que la chaleur spécifique moléculaire diminue pour tous avec la température, mais qu'elle tend vers une valeur unique qui serait atteinte à la température du zéro absolu.

Les objections soulevées contre les conclusions données par Clark, qui prétendait que la combustion continuait encore après que la pression la plus haute observée avait été atteinte, semblent contredites par les expériences de Stimpft qui confirmèrent pleinement les résultats de Mallard et Le Chatelier. Par contre, Fliegner, discutant plus récemment les travaux de Mallard et Le Chatelier et ceux de Berthelot et Vieille, crut pouvoir conclure que, par suite d'une cause d'erreur systématique, les résultats de Mallard et Le Chatelier sont un peu trop grands, et que ces expériences, interprétées correctement, font admettre que la chaleur spécifique moléculaire des gaz reste sensiblement constante jusqu'à 2000°. D'autres expériences de Berthelot et Ogier, exécutées sur la vapeur de l'acide acétique entre 147° et 291°, il résulte que la chaleur spécifique moléculaire de cette vapeur diminue assez rapidement quand la température augmente, et atteint, entre 260° et 300°, une valeur très voisine de la somme des chaleurs spécifiques des éléments qui composent cette substance.

De la comparaison des propriétés thermiques des gaz avec leur constitution chimique, Berthelot arriva ensuite à cette conclusion que les chaleurs spécifiques moléculaires à volume constant des gaz simples sont, avec une grande approximation, proportionnelles au nombre des atomes contenus dans la molécule. De même, Hertsmann chercha à expliquer la divergence présentée par les gaz

Digitized by Google

à la loi de Clausius, d'après laquelle le quotient de la chaleur moléculaire par le nombre d'atomes de la molécule doit être constant. Mendeleef arrive aussi au même résultat, en substituant dans la loi de Clausius la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur spécifique à volume constant. La question fut reprise ultérieurement à propos des importantes déterminations de Kundt et Warburg sur la valeur du rapport des deux chaleurs spécifiques de la vapeur du mercure, et donna lieu, entre ces deux physiciens et Neumann, à un important débat à la suite duquel Neumann montra que, dans la formule qu'il donne

$$\gamma = (n + 5)\,0{,}034, \qquad \gamma' = (n + 3)\,0{,}034,$$

où γ et γ' représentent les chaleurs spécifiques a pression constante, et n le nombre d'atomes existant dans la molécule, on doit prendre pour n la valeur 0 pour les gaz monoatomiques.

Nous rappellerons enfin qu'Ewing et Dunkerley et Tumlirz s'occupèrent de la vapeur d'eau surchauffée. Tumlirz, se reportant aux expériences faites par Hirn et par Cazin sur la dilatation de la vapeur d'eau, en déduit par le calcul la valeur de C_p pour des pressions qui variaient de 1,4 à 4,4 atmosphères et trouve que, dans cet intervalle, entre des limites de température qui nécessairement augmentent en même temps que la pression, la valeur de C_p se maintient presque constante, oscillant autour d'une valeur moyenne de 0,5256 avec une différence maxima de 3 pour 100 environ. Il en conclut que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau à pression constante a pour chaque pression la même valeur moyenne à partir de la limite de condensation jusqu'à l'adiabatique qui correspond à la limite de condensation au point $\theta = 100°$ et $p = 1$ atmosphère.

Autres recherches.

Parmi les travaux de caractère théorique qui se rapportent aux chaleurs spécifiques, on doit citer celui de Bogaewski lequel, observant que l'équation

$$C_p - C_v = A\theta \frac{dp}{d\theta} \frac{dv}{d\theta},$$

jointe à la loi de Mariotte-Gay-Lussac, conduirait à la conclusion que $C_p - C_v$ est une constante indépendante de la nature du gaz,

Digitized by Google

ce que l'expérience ne vérifie pas, cherche à modifier cette équation à l'aide de celle de Van der Waals et obtient une expression d'après laquelle C_p deviendrait plus petit que C_v pour certaines températures inférieures à la température critique. De même, Quesneville chercha à modifier la relation connue de Clausius pour la faire mieux correspondre au cas des gaz composés.

Nous croyons utile de mentionner d'autres travaux expérimentaux, à savoir ceux de Beketoff et de Roberts et Wright, sur l'hydrogène occlus dans le palladium.

Beketoff, après avoir saturé avec $0^g,1418$ d'hydrogène un morceau de palladium pesant $25^g,0938$, détermina la chaleur spécifique de l'alliage par la méthode des mélanges et en déduisit pour l'hydrogène la chaleur spécifique 5,88, en faisant remarquer que cette valeur doit être légèrement inférieure à la valeur réelle. Sous cet état, l'hydrogène aurait donc une chaleur spécifique plus grande qu'à l'état gazeux.

Roberts-Austen et Wright déterminèrent la chaleur spécifique du palladium hydrogéné et trouvèrent pour l'hydrogène occlus des valeurs d'autant plus basses que la quantité d'hydrogène est plus considérable. Ils en conclurent que les premières quantités d'hydrogène sont absorbées à l'état liquide et ensuite à l'état gazeux.

Sur la mesure du rapport $\frac{C_p}{C_v}$.

De même que la mesure directe des valeurs spécifiques, tant à pression constante qu'à volume constant, a donné lieu à de nombreuses recherches, de même les travaux effectués pour déterminer le rapport entre ces deux chaleurs spécifiques sont très nombreux. Depuis que Laplace a introduit dans la Science la notion de ce rapport pour rendre comparable la vitesse du son dans l'air avec la valeur calculée par Newton, et que Dulong, Regnault, etc., ont observé que, avec la difficulté d'obtenir avec précision la valeur de C_p par des expériences directes, on devait, pour connaître cette quantité C_v, déterminer C_p et le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, des physiciens très nombreux se sont occupés de cette mesure, d'autant plus que la connaissance de la valeur de γ est par elle-même

Digitized by Google

d'une grande importance dans beaucoup de questions de Thermodynamique.

Tous les travaux effectués dans ce but peuvent être groupés en un petit nombre de types; on pourrait même dire que presque toutes les recherches se réduisent : les unes à suivre une transformation adiabatique, les autres à appliquer la formule de Laplace pour déduire la valeur de γ de la détermination de la vitesse du son dans les gaz.

Laplace et Poisson indiquèrent la possibilité de déduire la valeur de γ de l'expérience de Clément et Desormes. Avant de rappeler les calculs, il est bon de faire remarquer que cette expérience se réduit à mesurer, sous deux états différents, les valeurs de p et de v qui entrent dans l'équation

$$pv^{\gamma} = \text{const.} \tag{1}$$

d'une adiabatique et que la valeur de γ s'en déduit par la relation

$$\gamma = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log v_2 - \log v_1}.$$

Comme l'expérience ne donne pas la valeur de v_2, on substitue au rapport des volumes celui des pressions observées à température constante et précisément de celles p_1 et p_3 observées dans la première et la dernière phase de l'expérience, de sorte qu'on a

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_3}$$

et, par conséquent,

$$\gamma = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3}.$$

De nombreuses déterminations de γ furent faites par une méthode dérivant de l'expérience de Clément et Desormes. Nous citerons celles de Gay-Lussac et Walter, de Weisbach, de Masson, de Hirn, de Dupré et de Cazin, toutes exécutées par le même procédé, sans arriver à des résultats définitifs.

Kohlrausch et après lui Röntgen et de Lucchi, se préoccupant de la difficulté d'obtenir avec précision la valeur de p_2, employèrent des manomètres métalliques pour étudier de quelle façon la pression varie avec la température pendant l'expérience. Mais les résultats de ces expériences ne sont pas acceptables, pas plus que ceux de Regnault, de Kurz et de Moutier.

Digitized by Google

Dans toutes les expériences exécutées par la méthode de Clément et Desormes, au lieu de déterminer le rapport des volumes qui entrent dans la relation (2), on détermine celui des pressions correspondantes. Witte, au contraire, détermina la valeur de γ en réduisant un volume donné v_1 de gaz à un autre volume donné v_2 et en mesurant les pressions correspondantes. Mais, par suite du retard inévitable qui existe dans ses expériences entre l'instant où le gaz atteint le volume v_2 et celui où l'on en détermine la pression, les résultats obtenus sont moins exacts que les précédents. Les valeurs de γ trouvées à l'aide d'une méthode analogue par Amagat (1,297) sont de même un peu plus petites que celles actuellement acceptées.

Une autre méthode expérimentale, fondée encore sur la compression et la raréfaction adiabatique du gaz, est celle de la durée différente des oscillations d'une colonne de mercure, suivant que le tube en U dans lequel il est contenu est ouvert à ses deux extrémités ou est fermé à l'une d'elles avec une petite colonne de gaz. Assmann, qui proposa et employa cette méthode, démontra que, si λ est la hauteur de la colonne de gaz contenu dans la branche fermée, h la pression barométrique au moment de l'expérience, t et t_1 les durées d'oscillations dans les deux cas, on a

$$\gamma = \frac{2\lambda}{h}\left[\left(\frac{t}{t_1}\right)^2 - 1\right].$$

Il obtint, pour l'air, dans deux séries d'expériences, les valeurs 1,421 et 1,427. D'autres méthodes de détermination de γ résultent de la combinaison de l'équation d'une adiabatique avec la relation caractéristique des gaz parfaits

$$pv = R\theta.$$

On en déduit facilement une des relations

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma-1}, \qquad \frac{\theta_2}{\theta_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

dans lesquelles les quantités affectées des indices 1 et 2 se rapportent à deux états de la même masse gazeuse. Il est dès lors évident qu'en mesurant, sous ces deux états, soit les températures

Digitized by Google

et les volumes, soit les températures et les pressions, on pourra calculer la valeur de γ.

Cette méthode fut employée d'abord par Favre et Silbermann, puis avec de meilleurs moyens d'observation par Lummer et Pringsheim; ces derniers firent varier la pression du gaz entre deux limites bien déterminées et en mesurèrent la température ou bien par la variation de résistance électrique d'une spirale de fil d'argent très fin ou avec le bolomètre. Mais ces expériences, de même que les précédentes, admettent une formule qui n'est vraie que pour les gaz parfaits.

Des mesures assez précises furent faites par Maneuvrier, à l'aide d'une méthode fondée sur le théorème de Reech, d'après laquelle on a

$$\gamma = \frac{dp_q}{dp_0},$$

c'est-à-dire γ est le rapport entre les variations de pression subies par un gaz qui est soumis à une même variation de volume d'abord par voie adiabatique, puis par voie isothermique. Maneuvrier obtint par cette méthode les résultats suivants :

Air atmosphérique.....	$\gamma = 1,3924$
Anhydride carbonique.....	$\gamma = 1,298$
Hydrogène.....	$\gamma = 1,384$

La même méthode fut employée plus tard par Maneuvrier et Fournier pour l'acétylène.

Nous rappellerons enfin que, indépendamment de toute formule thermodynamique, la valeur de γ fut déterminée par Jamin et Richard, en communiquant une même quantité de chaleur, par le refroidissement d'un fil parcouru par un courant électrique, à une masse de gaz qui se réchauffe : 1° à volume constant; 2° à pression constante. Il est facile de voir que, si les coefficients de dilatation du gaz à pression constante et à volume constant sont supposés égaux, on a

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{\Delta H}{H}}{\frac{\Delta v}{v}},$$

ΔH étant la variation de la pression, Δv celle du volume.

Digitized by Google

Cette méthode donne pour l'air et l'hydrogène $\gamma = 1,41$ et pour l'anhydride carbonique $\gamma = 1,29$. Ces valeurs concordent avec celle qu'on obtient par la méthode indirecte de la mesure de la vitesse du son.

Les recherches faites avec cette méthode, c'est-à-dire par la mesure de la vitesse du son, sont fondées sur la relation (qui se déduit de la formule de Newton modifiée par Laplace)

$$\frac{V}{V_1} = \frac{n\lambda}{n_1\lambda_1} = \sqrt{\frac{\theta}{\theta'}\frac{d'}{d}\frac{\gamma}{\gamma'}},$$

où n et n_1 sont les nombres de vibrations pendant l'unité de temps, correspondant à un son déterminé, et λ et λ_1 les longueurs d'onde respectives, d et d' les densités, θ et θ' les températures absolues, γ et γ' les rapports des deux chaleurs spécifiques dans les deux gaz.

Dulong et Masson se servirent de cette méthode. Martini, au contraire, déduisit la valeur de γ pour le chlore en mesurant la longueur d'une colonne de chlore qui est capable de renforcer un son donné. La valeur de γ pour divers gaz et pour la vapeur d'eau fut aussi déterminée incidemment avec la même méthode de résonance par J. Webert Low.

D'autres expériences remarquables sont celles de Kundt, qui mesura la vitesse du son dans différents gaz par la méthode bien connue des images que forme une poudre dans un tube qui rend un son. La méthode de Kundt fut employée encore par Kayser, qui trouva pour l'air la valeur $\gamma = 1,4106$, et par Strecker, dont les recherches avaient pour but de vérifier la formule de Clausius et de Boltzmann sur la constitution moléculaire des gaz. Strecker trouva que, pour les gaz diatomiques Cl, Br, I, γ a des valeurs différentes de celles qu'il a pour les autres gaz diatomiques. Par contre, avec la méthode de Kundt, mais en tenant compte des divergences que présentent les gaz à la loi de Mariotte, des expériences furent faites sur des gaz et des vapeurs par Capstick, qui trouva que les gaz qui appartiennent à un même groupe par leur composition moléculaire ont la même valeur de γ.

Daniel et Pierron mesurèrent γ pour l'éthane à l'aide des deux méthodes de Clément et Desormes et de Kundt, mais pour le propane et l'isobutane, ils se servirent seulement de la méthode de Kundt.

Digitized by Google

Pour les vapeurs d'eau, d'alcool et d'éther, la valeur de γ fut déterminée par Neyreneuf, en mesurant la longueur d'onde par une méthode différente de celle de Kundt, et par Beyme, mais avec des résultats peu satisfaisants.

Outre les recherches expérimentales directes de détermination de la valeur de γ, cette quantité fut aussi calculée de façons diverses en partant des relations thermodynamiques avec d'autres éléments.

Ainsi Hirn la calcula d'après l'équivalent mécanique de la chaleur; Rankine l'obtint en partant de la formule de Clausius

$$C_p - C_v = \frac{R}{A}.$$

Buff se servit des résultats de Regnault, des rapports de condensation dans la formation des gaz composés, et de la chaleur de dilatation; Clausius employa sa formule; Moutier combina l'équation d'une adiabatique avec la loi de Dulong et Petit; Nichols employa les mêmes formules de Thermodynamique en supposant que les gaz en se dilatant produisent seulement du travail externe; Mohr appliqua la formule qui servit à Meyer pour calculer l'équivalent mécanique de la chaleur; Simon tint compte de ce que les molécules avaient la forme tétraédrique et modifia en conséquence les formules de Maxwell et de Boltzmann; Moon reprit la formule de Meyer comme le fit Lodge; Violi étendit la modification apportée par Ròiti aux formules de Boltzmann; Amagat se basa sur les coefficients de dilatation à pression constante et à volume constant déduits de ses isothermes; Petrini se servit de la formule de Boltzmann.

De l'ensemble de tous les travaux expérimentaux et théoriques rappelés ci-dessus, on peut conclure que la valeur moyenne la plus probable de γ, dans les conditions ordinaires de température et de pression, est pour l'air 1,402, pour l'hydrogène 1,398 et pour l'anhydride carbonique 1,301.

Variation de γ avec la pression et avec la température.

Les conclusions auxquelles arrivent les divers expérimentateurs relativement à la variation de γ avec la température et la pression ne sont pas très concordantes.

Digitized by Google

Ainsi, tandis que Witte trouva γ variable avec la pression, Müller trouva, au contraire, pour de nombreux gaz qu'il a étudiés, γ indépendant de la pression et de la température. Pour les vapeurs, la valeur de γ augmenterait, d'après Müller, quand la pression diminue et quand la température augmente.

Kundt trouva γ indépendant de la température entre 0° et 100°; mais Wüllner ne conclut pas ainsi; d'après lui γ dépendrait en général de la température, et pour les gaz pour lesquels C_p est indépendant de la température, les variations de γ seraient faibles et de l'ordre de grandeur des écarts à la loi de Mariotte.

Enfin Cohen trouve que, pour la vapeur d'eau surchauffée, la valeur de γ reste constante entre 144° et 300°; et Leduc, calculant γ pour l'air et l'anhydride carbonique, entre 0° et 100°, conclut à l'invariabilité de γ pour l'air, mais trouve une diminution assez sensible pour l'anhydride carbonique.

De ces résultats et de ceux rappelés ci-dessus concernant les variations des valeurs de C_p et de C_v, on peut conclure que C_p et C_v dépendent de la pression et de la température, et qu'il en est de même de la valeur de γ, mais les recherches faites jusqu'ici ne font pas connaître les lois de ces variations.

FIN DU TOME PREMIER.

ERRATA.

Page 44, ligne 11 en remontant, *au lieu de* 1867 *lisez* 1817.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME I.

Pages

AVERTISSEMENT V

Relations entre la Physique expérimentale et la Physique mathématique; par H. POINCARÉ 1

De la précision dans la détermination des longueurs en Métrologie; par J.-RENÉ BENOIT 30

Les unités de mesure; par CH.-ÉD. GUILLAUME 78

Les laboratoires nationaux physico-techniques; par H. PELLAT 101

Déterminations métrologiques par les méthodes interférentielles; par J. MACÉ DE LÉPINAY 108

L'échelle thermométrique normale et les échelles pratiques pour la mesure des températures; par P. CHAPPUIS 131

Les progrès de la Pyrométrie; par C. BARUS 148

L'équivalent mécanique de la chaleur; par J.-S. AMES 178

La chaleur spécifique de l'eau (Appendice); par E.-H. GRIFFITHS 214

La vitesse de propagation du son; par J. VIOLLE 228

Appendice. Propagation dans un gros tuyau; par MARCEL BRILLOUIN 246

Les actions hydrodynamiques à distance d'après la théorie de C.-A. Bjerknes; par V. BJERKNES 251

L'état actuel de nos connaissances sur l'élasticité des cristaux; par W. VOIGT 277

La déformation des solides; par A. MESNAGER 348

La constitution des alliages métalliques; par SIR W. ROBERTS-AUSTEN et A. STANSFIELD 363

Propriétés des solides sous pression; diffusion de la matière solide; mouvements internes de la matière solide; par W. SPRING 402

Digitized by Google

Pages

Les déformations passagères des solides; par Ch.-Éd. Guillaume 432

La fusion et la cristallisation d'après les recherches de G. Tammann; par B. Weinberg 449

Cristallisation à température constante; par J.-H. Van't Hoff 464

La rigidité des liquides; par Th. Schwedoff 478

Sur les phénomènes capillaires; par G. Van der Mensbrugghe 487

La diffusion des gaz sans paroi poreuse dépend-elle de la concentration? par Marcel Brillouin 512

Osmose. Parois semi-perméables; par Jean Perrin 531

La théorie cinétique des gaz et le principe de Carnot; par Gabriel Lippmann 546

Statique expérimentale des fluides (fluides non mélangés); par E.-H. Amagat 551

Statique des fluides (mélanges); par J.-D. Van der Waals 583

Les méthodes de détermination des constantes critiques, et les résultats qu'elles ont fournis; par É. Mathias 615

L'indice critique; par le Prince B. Galitzine et J. Wilip 668

La chaleur spécifique des gaz; par A. Battelli 682

Errata 696

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME I.

8454 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google